

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

L'IMPACT DE LA TEXTURE SUR LA RÉACTION EN PHASE SOLIDE DU NI AVEC LE SI

SIMON GAUDET

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE PHYSIQUE)

Mai 2011

© Simon Gaudet, 2011.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

L'IMPACT DE LA TEXTURE SUR LA RÉACTION EN PHASE SOLIDE DU NI AVEC LE SI

présentée par : GAUDET, Simon

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. YELON Arthur, Ph. D., président

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. LAVOIE Christian, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BIANCHI Andrea, Ph. D., membre

M. THOMAS Olivier, Ph. D., membre

DÉDICACE

*À mes parents pour leurs encouragements continus
durant mes nombreuses années d'études*

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier les membres du jury pour avoir révisé le document et pour leurs commentaires constructifs.

Je remercie mon directeur Patrick Desjardins pour tous les conseils apportés au cours de ce doctorat, et plus spécialement au niveau de l'écriture.

Je remercie mon directeur Christian Lavoie pour toute l'aide apportée lors de ce doctorat et pour les discussions passionnantes sur les siliciures et la physique qui les entourent, argumenter à propos de nos désaccords sur le sujet fut un des points extrêmement intéressant de ce doctorat.

I would like to thank Jean Jordan-Sweet and Elaine Dimasi for their support at the NSLS that were crucial to the development of the experimental technique.

From IBM Research, I would like to thank Roy A. Carruthers and Steve Rossnagel that deposited thin Ni films that were studied in this thesis.

I would like to thank Christophe Detavernier, Koen Dekeyser and Charlotte Van Bockstael from Gent University for the fruitful discussion about silicide and texture. Christophe's work on texture, during his post-doc at IBM, inspired me greatly for the choice of this thesis subject. Koen programs and EBSD expertise were of great help and high quality. I would also like to point out that Charlotte's work on co-deposited films played a precursor role in the identification of the θ phase during thin film reaction.

Je remercie Samuel Lambert-Milot pour son travail sur les précipités magnétiques de MnP qui ont contribué à l'article sur la technique. C'est aussi mon premier « beta tester » pour le programme FEP3D et il a contribué à identifier un bon nombre de problèmes.

J'aimerais remercier Annie Lévesque pour le support moral, bon nombre de discussions qui m'ont aidé à cheminer lors de ce doctorat.

J'aimerais remercier Cedrick Coia pour le travail qu'il a effectué durant son doctorat et qui a contribué aux bases de celui-ci.

Je remercie mes parents pour leur support tout au long de mes études.

Finalement, je remercie Annicka pour tout son support au cours des dernières années.

RÉSUMÉ

La microélectronique est une industrie de 300 milliards de dollars basée sur l'amélioration constante de la performance des transistors. Le NiSi est actuellement le matériau de choix pour la formation des contacts sur les sources et les drains des transistors ayant des dimensions critiques inférieures à 50 nm. Les contacts sont formés par une réaction en phase solide impliquant une couche mince de Ni et un substrat de Si. Lors de la réaction une interdiffusion entre le Ni et le Si est observée et entraîne la formation de différentes phases. Les températures et la séquence à laquelle les phases sont observées lors d'un recuit sont très variables en fonction du niveau et de la nature du dopage, de l'épaisseur déposée, de la géométrie ou de la présence d'élément d'alliages. Sur un microprocesseur, il y a des milliards de transistors n'ayant pas tous les mêmes caractéristiques et leurs contacts sont tous réalisés simultanément. À chaque génération de transistor, l'intégration du NiSi est donc un nouveau défi. Cette thèse permet de mieux comprendre la réaction en phase solide entre le Ni et le Si et les variations du procédé notamment par l'identification d'une phase métastable jouant un rôle clé lors de la réaction.

Pour ce faire, nous avons développé une approche expérimentale utilisant la diffraction rayons X et permettant de caractériser efficacement l'ensemble de l'espace réciproque. Cette technique expérimentale permet d'identifier à l'aide d'une seule mesure la texture de toutes les phases contenues dans un échantillon, la nature des phases présentes, la présence de contraintes dans l'échantillon, la présence de défauts plans ainsi que la présence de signaux provenant de la diffusion des rayons X par les phonons du substrat monocristallin. Cette technique a été cruciale pour identifier les phases orientées présentes lors de la réaction entre le Ni et le Si et a permis de démontrer que la texture des phases observées joue un rôle important lors de la réaction. Les logiciels développés pour traiter les données brutes et analyser l'espace réciproque en trois dimensions ont été mis à la disposition de l'ensemble de la communauté scientifique.

Dans un premier temps, nous étudions la réaction de 10 nm de Ni sur Si(001). Lors de la réaction, on observe tous d'abord la formation du Ni₂Si et d'une phase épitaxiale à l'interface. Par la suite

la phase métastable θ se forme. Nous expliquons sa formation par une germination facilitée par l'héritage de la texture de fibre de la phase parente, Ni_2Si . Lorsque la phase θ se décompose, il y a une croissance simultanée de NiSi et de Ni_2Si qui possèdent en équilibre l'un avec l'autre une énergie libre plus faible que la phase θ . Le NiSi alors formé hérite partiellement de la texture de la phase θ .

La réaction entre le Ni et le $\text{Si}(111)$ est très différente de celle sur $\text{Si}(001)$. Alors que les phases présentes lors de la réaction sur $\text{Si}(001)$ exhibent principalement des textures de fibre, les phases présentes sur $\text{Si}(111)$ exhibent principalement des textures épitaxiales. Lors du dépôt, une faible proportion de la phase θ épitaxiale est observée. Pendant le recuit, cette phase est rapidement consommée par le Ni_2Si qui hérite de la même texture épitaxiale que la phase θ . Le Ni_2Si n'est pas consommé par la phase θ à plus haute température comme sur $\text{Si}(001)$. Le fait que la phase θ ne croît pas au dépend de la phase Ni_2Si lors de la réaction sur $\text{Si}(111)$ pourrais être dû à plusieurs facteurs: (i) une texture épitaxiale permet une interface plus abrupte et le volume où la germination pourrait avoir lieu est alors trop petit, (ii) la concentration en Ni du Ni_2Si à l'interface est plus forte pour des raisons cinétiques et ainsi la phase θ n'engendre plus une minimisation de l'énergie libre suffisante pour germer, (iii) la formation d'une phase à l'interface entre le $\text{Si}(111)$ et le Ni_2Si plus stable que la phase θ mais croissant moins rapidement que le Ni_2Si .

Sur $\text{Si}(111)$, le Ni_2Si est consommé par la formation de Ni_3Si_2 plutôt que la phase θ , tel qu'observée sur $\text{Si}(001)$. La germination du Ni_3Si_2 sur $\text{Si}(111)$ est expliquée par la présence d'une interface de différente nature que sur $\text{Si}(001)$ qui permet à la phase de germer à plus basse température. La présence de Ni_3Si_2 retarde la formation du NiSi qui croît alors à plus haute température.

Globalement, nous démontrons que la germination joue un rôle clé quant à la sélection des phases présentes lors de réactions en couche mince. Sur $\text{Si}(001)$, la germination de la phase θ métastable

est facilitée par un héritage de texture, tandis que la nature de l'interface, sur Si(111), facilite la germination du Ni_3Si_2 . La croissance simultanée de deux phases sur Si(001), Ni_2Si et NiSi , est le résultat de la décomposition d'une phase métastable, θ , et aura lieu dès que la germination de la phase NiSi est possible. Comme la germination joue un rôle clé dans la réaction, toutes conditions entraînant une variation des conditions de germination (concentrations, nature et taille de l'interface) provoqueront une variation du procédé permettant la formation des contacts sur les transistors.

ABSTRACT

Microelectronics is a 300 G\$ industry based on constant improvement of transistors. NiSi is currently the material of choice for the formation of contacts on the sources and drains of transistors with critical dimensions below 50 nm. Contacts are formed through a solid state reaction between Ni and Si. During the reaction an interdiffusion between Ni and Si occurs and result in formation of multiple phases. The temperature and the sequence at which those phases are observed during annealing are highly dependent on doping concentration and nature, thickness deposited, geometry, or alloying elements. On a single chip, billions of transistors with different sets of characteristics coexist and their contacts are all form simultaneously. At each transistor generation, the integration of NiSi is therefore a new challenge. This thesis allows to better understanding of the reaction and the process variations, notably by the observation of a metastable phase playing a key role in the reaction.

We developed an experimental approach using x-ray diffraction to effectively characterize the entire reciprocal space. This experimental technique allows us to identify, using a single measurement, the texture, and nature of all phases in a sample, deformations of the lattice, signals from the thermal diffuse scattering resulting from the interaction of the x-rays with the phonons of the substrate and the presence of planar defects. This technique allowed us to demonstrate that the texture of the phases forming has a crucial impact on the reaction between Ni and Si or is the marker of phenomenon important to understand the reaction. Software, developed to process the raw data and analyze the three dimensional reciprocal space, were made available to the scientific community.

First, we characterize the reaction of 10 nm Ni on Si(001). During the reaction, the first phases to form are Ni₂Si and an epitaxial phase at the interface. The Ni₂Si phase is consumed by the metastable θ phase. We explain its formation by a nucleation facilitated by the inheritance of the Ni₂Si fiber texture. Following the decomposition of the θ phase, which occurs when the temperature allowing the nucleation of the NiSi phase is reached, we observe the regrowth of

Ni_2Si . This decomposition occurs because a mixture Ni_2Si and NiSi has a lower free energy than the θ phase. The NiSi partially inherits the texture of the θ phase.

The reaction between Ni and Si (111) is drastically different than the reaction occurring on $\text{Si}(001)$. While the phases present in the reaction on $\text{Si}(001)$ exhibit mainly fiber textures, the phases present on $\text{Si}(111)$ exhibit mainly epitaxial texture. After the deposition, a small proportion of epitaxial θ phase is observed. During anneals, this phase is quickly consumed by the Ni_2Si that inherits the same texture as the epitaxial θ phase. At higher temperature the θ phase does not consume Ni_2Si , as observed on $\text{Si}(001)$. We can identify different factors that could explain this difference: (i) the interface is more abrupt because of the epitaxial interface and the volume with a proper concentration to nucleate θ is too small, (ii) the concentration in the Ni_2Si at the interface is richer in Ni for kinetic reasons and there is therefore no thermodynamical drive to form theta, (iii) the interfacial layer between the Ni_2Si and the $\text{Si}(111)$ is of different nature than on $\text{Si}(001)$ and is more stable in equilibrium with Ni_2Si than the θ phase.

On $\text{Si}(111)$, Ni_2Si is consumed by Ni_3Si_2 instead of the θ phase. The nucleation of Ni_3Si_2 on $\text{Si}(111)$ is explained by the presence of the $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ interface at a higher temperature on $\text{Si}(111)$, which ensures the presence of enough energy to cross the nucleation barrier of Ni_3Si_2 . The NiSi then forms at higher temperatures.

Overall, we have demonstrated that nucleation is key to the phase selection during the thin film reaction. On Si (001), the θ phase nucleation is facilitated by a texture inheritance, while on $\text{Si}(111)$ the nature of the interface favors the nucleation of Ni_3Si_2 . The simultaneous growth of two phases, Ni_2Si and NiSi , is explained by the decomposition of a metastable phase and will occur as soon as NiSi can nucleate. As nucleation is key to this reaction, any factor affecting it (concentrations, nature and size of the interface) will imply a variation to process conditions use to form contacts on transistors.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXII
LISTE DES ANNEXES	XXIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 NOTIONS DE BASE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	5
2.1 Les different types de texture	5
2.2 L'origine de la texture	7
2.2.1 Minimisation de l'énergie	7
2.2.2 La texture résultant de la cinétique	10
2.3 La thermodynamique du système Ni-Si	17
2.3.1 Les composés stœchiométriques	20
2.3.2 Les composés non-stœchiométriques.....	21
2.4 La réaction du Ni en couche mince avec le Si	30
2.4.1 La séquence de formation des phases	31
2.4.2 La texture de siliciures de Ni.....	39
CHAPITRE 3 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE	44

3.1	Dépôt de couches minces	44
3.2	Caractérisation et recuit.....	44
3.2.1	Système de recuit avec caractérisation <i>in situ</i>	45
3.2.2	Caractérisation intégrale de l'espace réciproque.....	46
3.2.3	Microcopie électronique à transmission.....	47
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: THREE DIMENSIONAL RECIPROCAL SPACE MEASUREMENT BY X-RAY DIFFRACTION USING LINEAR AND AREA DETECTORS: APPLICATIONS TO TEXTURE AND DEFECTS DETERMINATION IN ORIENTED THIN FILMS AND NANOPRECIPITATES.....		49
4.1	Introduction	53
4.2	Three-dimensional (3D) representation of the reciprocal space of thin films.....	54
4.3	Experimental setup and measurement strategies.....	55
4.3.1	Experimental setup.....	55
4.3.2	Measuring reciprocal space	57
4.3.3	Representation and analysis of the three-dimensional reciprocal space maps.....	63
4.4	Results	64
4.4.1	Si: The impact of phonon dispersion in the substrate on the diffracted background .	65
4.4.2	Phase identifications: the formation of Mn_xP_y precipitates in a GaP matrix and the Ni silicide solid state reaction	68
4.4.3	Identification of planar defects.....	75
4.5	Conclusion.....	80
4.6	Appendix 4.1: Calculation of a reciprocal space coordinate from pixel and motor positions.....	82
CHAPITRE 5 ARTICLE 2: METASTABLE PHASE FORMATION DURING THE REACTION OF NI FILMS WITH SI(001) :THE ROLE OF TEXTURE INHERITANCE		85

5.1	Introduction	88
5.2	Experimental methods.....	89
5.3	Results	91
5.4	Discussion	100
5.5	Conclusion.....	104
CHAPITRE 6 ARTICLE 3: THE THERMALLY-INDUCED REACTION OF THIN NI FILMS WITH SI: EFFECT OF THE SUBSTRATE ORIENTATION.....		106
6.1	Introduction	109
6.2	Experimental procedure	110
6.3	Results	113
6.3.1	In situ characterization of the Ni-Si reaction	113
6.3.2	Texture characterization of the films	116
6.4	Discussion	138
6.5	Conclusion.....	142
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		144
7.1	Approche expérimentale : discussion et perspectives	144
7.1.1	Texture et identification de phase	145
7.1.2	Identification de défauts plans.....	146
7.1.3	Contrainte et variation de composition dans les matériaux.....	148
7.1.4	Diffusion thermique des rayons X	149
7.2	La réaction Si et Ni : thermodynamique, cinétique et texture.....	150
7.3	Impact des résultats sur l'implantation du NiSi dans des dispositifs en microélectronique	155
7.4	Conclusion.....	157

7.5 Perspectives	158
RÉFÉRENCES	163
ANNEXES	160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Les structures cristallines des phases du système Ni-Si.....	19
Tableau 2.2: Les énergies libres de formation des composées stœchiométriques du système Ni-Si ²³	20
Tableau 2.3 : Les coefficients de diffusion déterminés à partir d'un couple de diffusion Ni/Si chauffé à 860° C. ³⁷	34
Tableau 4.1: Fiber texture components for the θ phase of the Ni-Si system (space group: P63/mmc, $a = b = 3.8 \text{ \AA}$, $c = 4.9 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$).....	74
Tableau 5.1: Ni fiber texture component (Space group: $Fm\bar{3}m$, $a = b = c = 3.52 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).....	95
Tableau 5.2: Fitted Ni ₂ Si fiber texture components (Space group: Pnma, $a = 4.99 \text{ \AA}$, $b = 3.72 \text{ \AA}$, $c = 7.06 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).....	95
Tableau 5.3: θ fiber texture component (Space group: P63/mmc, $a = b = 3.8 \text{ \AA}$, $c = 4.9 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$)	97
Tableau 5.4: NiSi axiotaxial components around Si (220) ($\chi = 45^\circ$, $\varphi = 45^\circ$) (Space group: Pnma, $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 3.34 \text{ \AA}$, and $c = 5.62 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).....	99
Table 6.1: Fitted Ni fiber texture components (space group: $Fm\bar{3}m$, $a = 3.523 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)	119
Table 6.2: Fitted Ni ₂ Si fiber texture components (space group: Pnma, $a = 4.99 \text{ \AA}$, $b = 3.72 \text{ \AA}$, $c = 7.06 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)	123
Table 6.3: Fiber texture components for the θ phase (space group: P63/mmc, $a = b = 3.8 \text{ \AA}$, $c = 4.9 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$).....	124
Table 6.4: NiSi fiber texture component (space group: Pnma, $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 3.34 \text{ \AA}$, and $c = 5.62 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)	126
Tableau A.7.1: Les paramètres thermodynamiques de la phase Ni ₃ Si.....	162

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Les différents types de texture et les figures de pôle les illustrant	6
Figure 2.2 : Schéma du model de zone structuel de Mahieu et comparaison des nomenclatures avec les autres modèles. ¹⁵	11
Figure 2.3: Le diagramme d'équilibre du système Ni-Si	18
Figure 2.4: La structure du cristalline de la phase θ sans lacune a) et avec lacunes b).....	24
Figure 2.5 : La structure cristalline du Ni_3Si et les deux types de sites utilisés lors de la modélisation thermodynamique	26
Figure 2.6 : Diagramme de l'énergie libre en fonction de la composition pour les phases du système Ni-Si à 300 °C.	29
Figure 2.7: Diagramme d'énergie libre en fonction de la composition du système NiSi duquel a été soustrait une droite de manière à ce que l'énergie libre du Ni_2Si soit au même niveau que celle de NiSi.....	30
Figure 2.8: Schéma de la croissance simultanée de deux couches.....	33
Figure 2.9: Intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction (2θ , $\lambda=1.797 \text{ \AA}$) et de la température lors de rampes en température à 3 °C/s de Ni déposé sur Si(001) pour des épaisseurs de (a) 4 nm, (b) 6 nm, (c) 10 nm, (d) 15 nm, (e) 30 nm, (f) 50 nm, (g) 100 nm et (h) 500 nm. ⁸	38
Figure 2.10: Figure de pôle (112) de 22 nm NiSi sur Si(001) formé par le recuit de 10 nm de Ni à 500 °C suivant une rampe à 3 °C/s. Les pics de diffraction provenant du substrat ont été soustraits à l'aide d'un échantillon de référence. Cette figure a été réalisée dans la phase préliminaire de ce doctorat.....	40
Figure 2.11: a) Une interface périodique en 1D peut être atteinte en compensant la différence d'espacement interplan par une inclinaison ($\Delta\chi$) des plans si les interfaces sont planes. b) Angle maximal (α) entre deux orientations de l'interface pour lequel la	

variation de d'espacement interplan requis pour conserver un alignement à l'interface est inférieur à 0.5 % $\Delta\chi$. ⁹	41
Figure 3.1: Montage utilisé pour la diffraction des rayons X en temps réel	45
Figure 4.1: Schematic representation of the reciprocal space of a face-centered crystal (such as Ni) for (a) an epitaxial texture, (b) a fiber texture, and (c) a randomly oriented film.	54
Figure 4.2: (a) Schematic of a four circle diffractometer and definitions of the χ , ω , 2θ and ϕ angles. The ϕ and ψ angles are defined in the sample referential in (b).	56
Figure 4.3: Shematic representation of the diffraction process in reciprocal space for a single crystal (or of a single grain). For the most common configuration involving an incident beam (S_0) at an angle θ from the sample surface and a diffracted beam (S_1) at 2θ , a symmetrical θ – 2θ scan corresponds to scanning the reciprocal space along a direction that intersects the origin of the reciprocal lattice.	57
Figure 4.4: (a) Schematic representation of a Ni single crystal pole figure at $d = 2.03 \text{ \AA}$. (b) Reciprocal space representation of the Ni reciprocal lattice and pole figure (red half sphere) in three dimensions.	60
Figure 4.5: Schematics of the setups required to acquire pole figures using (a) a point detector, (b) a linear detector, and (c) an area detector.	61
Figure 4.6: Scan strategies to acquire pole figures using an area detector by exploiting (a) ϕ scans and (b) ω scans.	63
Figure 4.7: (a) Pole figure at $d = 2.45 \text{ \AA}$ extracted from a video of pole figures from a Si(001) wafer. The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value. (b) Calculated intensities resulting from thermal diffuse scattering of x-rays by Si(001) at $d = 2.45 \text{ \AA}$	66
Figure 4.8: Pole figures for three different d-spacings measured from an heterogenous GaP:MnP sample containing MnP precipitates in a GaP(001) matrix prepared by metal-organic vapor phase epitaxy. The d-spacings are selected to reveal the	

(a) MnP(200) ($d = 2.63 \text{ \AA}$), (b) MnP(211) ($d = 1.92 \text{ \AA}$), and (c) MnP(111) ($d = 2.47 \text{ \AA}$) planes.....70

Figure 4.9: Pole figures for four different d-spacings (3.27, 2.71, 1.94, and $1.89 \pm 0.02 \text{ \AA}$) measured following the reaction of a 10-nm-thick fluorine-doped Ni film with Si(001) during a thermal ramp at 3°C s^{-1} at a temperature of 345°C . These pole figures are extracted from a video of 300 consecutive pole figures available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in \AA).....73

Figure 4.10: (a) Pole figure at $d = 1.92 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick from a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at 3°C s^{-1} at a temperature of 390°C . This pole figure is extracted from a video of 300 consecutive pole figures available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value. (b) Reciprocal space representation of the diffracted signal from the sample in (a) summed over ϕ from 55° to 65°76

Figure 4.11: (a) Pole figure, for $d = 3.21\text{--}3.28 \text{ \AA}$ from a heterogeneous GaP:MnP sample containing MnP precipitates in a GaP (001) matrix prepared by metal-organic vapor phase epitaxy. The red and orange arrows represent cuts of the 3D reciprocal space. The square represents the direction of the two vectors required to define the cut. (b) The spherical representation of the pole figure in (a) along with the two cuts in the 3D reciprocal space. Videos of the pole figure as well as of the 3D representation of the reciprocal space are available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value. (c) Reciprocal space cut associated with the red arrow, starting at GaP (111) towards the GaP (111) plane. The black arrows corresponds to the reciprocal space vector of the GaP (111) and GaP (111) planes. (d) Reciprocal space cut associated to the orange arrow, starting at GaP (111) towards the GaP (111) plane. Planes identified in red result from twinning on the GaP (111), while planes identified in green arise from twinning on the GaP (111) plane. The red arrows corresponds to the reciprocal space vector of the twinned GaP (111) planes.....78

- Figure 4.12: Definition of (a) the ω , χ and ϕ angles, and (b) the orientation of the beam path in the laboratory referential. $2\theta_0$ correspond to the motor angle of the 2θ arm rather than the angle between the direct beam and a specific pixel ($2\theta_{\text{pix}}$).82
- Figure 5.1 : Pole figure at $d = 1.88 \text{ \AA}$ extracted from a video of pole figures from a Si(001) substrate. The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in \AA).91
- Figure 5.2: XRD intensity contour map ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) plotted as a function of d-spacing values and annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ for a 10-nm-thick Ni layer deposited on Si(001).92
- Figure 5.3 : XRD pole figures for four different d-spacings (2.03, 1.98, 1.91, and $1.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) measured following the reaction of a 10-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ at temperatures up to 290, 315, 345, and $360 \text{ }^\circ\text{C}$93
- Figure 5.4 : Illustration of a feature fitted below the surface plane (72°) by the presence of the complementary feature (108°). The observed pole figure corresponds to the region above the surface plane.94
- Figure 5.5 : Pole figure at $d = 3.27 \text{ \AA}$ extracted from a video of pole figures of a 10 nm Ni film annealed at 340°C on Si(001). The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in \AA).97
- Figure 5.6: Schematic of the free energy curves at 300°C for the Ni-Si system.101
- Figure 5.7 : (a) Atomic displacements required to form Ni_2Si from the θ phase. Green arrows are pointing at the positions of the atoms in the Ni_2Si structure. Distances are expressed in \AA . (b) Representation of the hexagonal (black) and orthorhombic lattice (green) and the planes that are observed as parallel to the interface.103
- Figure 6.1 : Pole figure at $d = 1.88 \text{ \AA}$ extracted from a video of pole figures from a Si (001) substrate. The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in \AA).112

- Figure 6.2 : XRD intensity contour maps ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) plotted as a function of d-spacing values and annealing temperature during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ for a 30-nm-thick Ni film deposited on (a) Si(001) and (b) Si(111). 114
- Figure 6.3 : (a) Pole figure at $d = 2.03 \text{ \AA}$ and (b) diffracted intensity contour map as a function of ψ and d from an as-deposited 30 nm Ni film on Si(001). 117
- Figure 6.4 : Diffracted intensity contour map as a function of ψ and d measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at temperatures up to (a) 287, (b) 321, (c) 334, (d) 350, (e) 378, and (f) 496 $^{\circ}\text{C}$ 120
- Figure 6.5 : Pole figure at $d = 1.93\text{-}1.97 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at 287 $^{\circ}\text{C}$ 122
- Figure 6.6 : Pole figure at $d = 1.921\text{-}1.925 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at 350 $^{\circ}\text{C}$ 125
- Figure 6.7 : The crystal structures of (a) Ni_2Si , (b) θ , and (c) NiSi. Dense plane are indicated with red lines. Hexagonal lattice cells presented in the right-hand side of the figure permit to highlight the similarities and differences between these phases. 127
- Figure 6.8 : Pole figure at (a) $1.74\text{-}1.78 \text{ \AA}$, (b) $1.94\text{-}1.98 \text{ \AA}$, and (c) $2.01\text{-}2.05 \text{ \AA}$ from an as-deposited 30-nm-thick Ni film on Si(111). (d) Schematic of the orientation of the Si substrate poles. 129
- Figure 6.9 : Pole figures at (a) $d = 1.97\text{-}2.01 \text{ \AA}$ and (b) $2.26\text{-}2.30 \text{ }^{\circ}\text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(111) during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at 296 $^{\circ}\text{C}$ 131
- Figure 6.10 : Diffracted intensity contour map, summed over ϕ between 55 and 65° , as a function reciprocal space coordinates ($1/d_{\parallel}$) and ($1/d_{\perp}$) measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(111) during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at 388 $^{\circ}\text{C}$ 132
- Figure 6.11 : (a) Bright field 111 XTEM image, (b) STEM image in Z-contrast mode, and (c) high resolution image from a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at 388 $^{\circ}\text{C}$ using a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 134

- Figure 6.12 : (a) and (b) Diffracted intensity as a function of reciprocal space coordinates for the two cuts indicated in (c) from a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at 430 °C using a thermal ramp at 3 °C s⁻¹. A video available online allows for a better visualization of the orientations in reciprocal space. 135
- Figure 6.13 : (a) Bright field XTEM image, (b) and (c) HR-TEM images corresponding to different areas in the sample from a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at 430 °C using a thermal ramp at 3 °C s⁻¹. 136
- Figure 6.14 : Pole figure at (a) $d = 2.59 \text{ \AA}$ (corresponding to NiSi (200) planes) and (b) $d = 3.18 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at 496 °C using a thermal ramp at 3 °C s⁻¹. 137
- Figure 6.15 : (a) Free energy diagram of the Ni-Si phases as a function of the composition at 300 °C. (b) Close up on the $x = 0.34$ to 0.50 composition region of the diagram presented in (a). 139
- Figure 7.1: La structure cristalline de la phase θ sans défaut d'empilement a) et avec un défaut d'empilement b). 148
- Figure 7.2: Schéma de l'énergie libre du système Ni-Si en fonction de la composition pour une phase θ a) métastable, b) stable ainsi que c) les gradients de composition engendrés 152

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

- χ : angle du moteur permettant une rotation de l'échantillon tel qu'illustré à la figure 4.2
- ϕ : angle du moteur permettant une rotation de l'échantillon tel qu'illustré à la figure 4.2
- ω : angle du moteur permettant une rotation de l'échantillon tel qu'illustré à la figure 4.2
- φ : angle azimutal de l'orientation d'un plan dans le référentiel de l'échantillon tel qu'illustré à la figure 4.2
- ψ : angle entre la normal de l'échantillon et la normale d'un plan dans le référentiel de l'échantillon tel qu'illustré à la figure 4.2
- θ : nom de la phase du système NiSi stable à plus de 825°C et ayant une composition entre 33% de Si et 50%.
- λ : longueur d'onde
- 2θ : angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté
- θ_B : condition d'incidence tel que $\omega = 2\theta/2$
- d : espacement interplan
- \mathbf{S} : vecteur du réseau réciproque
- dE/E : résolution de la source en énergie
- E_A : énergie d'activation
- Q : l'énergie d'activation reliée au transport atomique local nécessaire au germe critique pour croître
- σ : l'énergie de surface et d'interface
- S : entropie
- H : enthalpie
- T : temperature

T_C : temperature de curie

τ : T/T_c

G : énergie libre

Salicide : Self ALigned sillicIDE, siliciure auto-aligné

ppm : partie par million

ε : déformation

g : eq 2.6

D : eq 2.9

D : coefficient de diffusion

D^{ne} : coefficient de diffusion de Nerst-Einstein

k_B : constance de Boltzmann

K : longueur associé au taux de réaction lorsque l'épaisseur est zéros lors d'une réaction limité par la diffusion.

α_i : $D_i \Delta G_i / k_B T$

ω : voir eq. 2.18

rms : « Root Mean Square of the roughness »

RBS : « Rutherford Backscattering Spectroscopy »

3D : trois dimensions

STEM : scanning tunneling microscopie

XRD : « x-ray diffraction », diffraction rayons X

ODF : « orientation distribution function », fonction de distribution d'orientation des grains.

MOCVD : « metal organic chemical vapor deposition »

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – LES PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES DE LA PHASE Ni_3Si : . 160

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'industrie microélectronique, dont le taille est supérieure à 300G\$, est basée sur une amélioration constante des performances des microprocesseurs. Le nombre de transistors contenus dans un microprocesseur double tous les deux ans et se compte en milliard dans les produits récents. À chaque génération, les échelles sont réduites et, surtout, les matériaux utilisés se doivent d'être de plus en plus performants. Un contrôle presque parfait des propriétés des matériaux est nécessaire pour réaliser des structures identiques et de tailles sans cesse plus fines.

Nous porterons notre attention au cours de cette thèse sur la formation de contacts sur les sources et les drains des transistors à l'aide de réactions en phase solide entre le Ni et le Si. Nous utiliserons ce système comme modèle pour essayer de mieux comprendre l'impact de la distribution de l'orientation des grains, appelée texture, sur les réactions en phase solide. La réaction en phase solide étudiée a lieu dans le cadre d'un procédé salicide (« self aligned silicide ») permettant la formation de contacts sur les sources et les drains des transistors. Dans le cadre de ce procédé, une couche mince de métal est déposée par pulvérisation magnétron sur une gaufre de Si partiellement recouverte d'oxyde ou de nitrure. Les sources et drains des transistors correspondent à des régions de Si exposées. Un recuit est alors effectué. Le métal déposé réagit avec le Si exposé pour former un siliciure, mais il ne réagit pas avec l'oxyde ou le nitrure. Finalement, une gravure sélective permet d'enlever le métal non réagi mais non le siliciure de basse résistivité formé pendant le recuit.

L'utilisation du NiSi est nécessaire pour former des contacts de haute qualité et de basse résistivité sur des transistors ayant des dimensions de grilles inférieures à 50 nm.¹ En comparaison des siliciures utilisés précédemment pour former des contacts sur les sources et drains des transistors (TiSi₂ et CoSi₂), le NiSi a une plus basse résistivité, il se forme à plus basse température, sa formation est limitée par la diffusion plutôt que par la germination ce qui entraîne

des interfaces moins rugueuses, et l'espèce qui diffuse lors de sa formation est le métal, ce qui réduit les défauts associés à la diffusion du Si tel l'établissement d'un contact non désiré avec la grille (appeler « bridging ») ou encore la formation de vides dans la structure tel qu'observé lors de la formation du CoSi_2 .² La caractérisation de ces matériaux a été effectuée jusqu'à maintenant principalement en négligeant l'effet de l'orientation des grains et en considérant qu'ils aient des propriétés isotropes. Dans des structures relativement larges, on suppose que les grains composant la structure sont statistiquement présents sous une grande variabilité d'orientations cristallines, ce qui se traduit par des propriétés relativement isotropes du matériau. Si les dimensions des sources et des drains s'approchent de la taille d'un seul grain, l'orientation des grains peut devenir critique si les propriétés des matériaux ne sont pas isotropes. En effet, un grain de la phase NiSi a un comportement extrêmement anisotrope. Un coefficient de dilatation thermique négatif est observé selon un des axes alors que les deux autres axes ont un coefficient de dilatation thermique fortement positif (45, -47 et 40 ppm/°C).³ En comparaison, le Si subit une expansion isotrope de 2.6 ppm/°C et le Ni 13.3 ppm/°C. Tout dépendant de l'orientation des grains, des contraintes différentes seront appliquées sur les canaux des transistors adjacents affectant ainsi leurs propriétés.⁴ Avec la réduction d'échelle, on s'attend à ce que l'orientation des grains puisse causer une variabilité inacceptable des propriétés des transistors d'un même circuit.

Pour arriver à contrôler la texture, il faut comprendre la réaction menant à la formation de la phase voulue. Il existe des divergences dans la littérature quant à la séquence des phases se formant par réaction en phase solide lors du traitement thermique d'une couche mince de Ni sur un substrat de Si. Contrairement, aux études antérieures qui montrent la formation séquentielle de Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 ,^{5,6,7} des études récentes de diffraction des rayons X *in situ* pendant le recuit permettent de montrer que plusieurs phases se forment lors du recuit d'une couche mince de Ni sur du Si(001) tout dépendant de l'épaisseur déposée.⁸ En fait, des six phases stables thermodynamiquement à basse température (Ni_3Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi et NiSi_2) seul Ni_3Si n'est pas observé. Pour des épaisseurs d'intérêt pour la microélectronique (~10 nm), en utilisant des taux de recuits élevés (3 °C/s),⁸ la formation de la phase Ni_2Si est tout d'abord observée suivie d'une phase qui a été tout d'abord identifiée comme étant Ni_3Si_2 . Nous démontrerons dans cette thèse qu'il s'agit toutefois de la phase métastable θ et que l'héritage de la texture du Ni_2Si en facilite la formation. La phase θ est consommée par Ni_2Si et NiSi . Nous

expliquerons le retour de la phase Ni_2Si par le fait qu'un mélange de Ni_2Si et NiSi permet une minimisation de l'énergie libre du système en comparaison de la seule présence de la phase θ . La croissance du NiSi consomme par la suite le Ni_2Si .

La grande variabilité des résultats observés lors de la réaction d'une couche mince de Ni avec le Si peut être due à plusieurs facteurs comme la température des trempes des échantillons caractérisés, le taux de chauffage, la présence de contaminants ou de dopants. Les techniques de caractérisation utilisées peuvent aussi avoir un impact important sur les phases pouvant être observées comme nous le démontrerons.

Au cours de cette thèse nous utiliserons une approche permettant d'expliquer certaines des variations observées grâce à l'analyse plus poussée de la texture des échantillons. Cette approche, combinant des mesures de diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ*, a donc été utilisée afin de mieux comprendre la réaction. Elle permet de caractériser simultanément la texture de toutes les phases présentes. Cette technique a aussi permis de caractériser la diffusion thermique des rayons X reliée au spectre de phonons du substrat et de révéler la présence de défauts plans dans les échantillons. Ce type d'approche n'est toutefois possible pour un grand nombre d'échantillons que grâce à la technique expérimentale développée lors de ce doctorat. Le montage combine une source synchrotron et un détecteur matriciel et permet de caractériser l'ensemble de l'espace réciproque associé à un échantillon en moins de deux heures. Nous avons développé une suite de logiciels permettant le traitement, l'analyse et la visualisation des données recueillies. Ces logiciels sont disponibles gratuitement à la communauté scientifique et ont aussi contribué jusqu'à maintenant à des travaux menés par l'Université de Montréal, IBM Research, Linköping Universiteit et Gent Universiteit, en plus des travaux de notre groupe.

Après avoir révisé quelques notions de base, une revue de littérature ainsi que les détails de la méthode expérimentale, nous présenterons un premier article portant sur la technique expérimentale, les outils d'analyse développés et des exemples d'applications. Par la suite, nous présenterons un deuxième article où la réaction en phase solide d'une couche mince de 10 nm de

Ni avec un substrat Si(001) est étudiée et qui permet d'expliquer l'apparition d'une phase metastable, θ , et sa décomposition par la croissance simultanée de deux phases, Ni_2Si et NiSi . Dans la section suivante, nous traiterons, à travers un troisième article, de la réaction sur Si(111) qui prend une toute autre forme que celle sur Si(001), une séquence de phase différente étant observé où des textures épitaxiales plutôt que des textures de fibre sont principalement identifiées. Globalement, les résultats obtenus impliquent un rôle accru des barrières à la germination dans la sélection de la séquence de phase lors du recuit de couche minces. Dans le cadre de l'industrie de la microélectronique, le présent travail identifie des événements clés de la réaction, tel la germination et la décomposition de la phase θ . Du fait de sa métastabilité, une variation des conditions expérimentales, tel l'utilisation de substrats ayant une différente orientation ou encore la présence d'éléments d'alliage, peut permettre d'influencer la stabilité de cette phase entraînant un changement important de la réaction permettant la formation de contacts sur les transistors.

CHAPITRE 2

NOTIONS DE BASE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans cette section, nous décrivons tout d'abord certaines notions de base qui seront utiles pour expliquer le rôle de la texture dans les réactions en phase solide et nous poursuivons avec une revue de la littérature sur les siliciures de Ni. Tout d'abord, nous décrivons ce qu'est la texture d'un matériau et quels types de texture peuvent être observés. Par la suite, nous traitons de l'origine de la texture des couches minces en étudiant l'impact de la minimisation des énergies d'interface et élastique, de la croissance des grains, des conditions de dépôt et des réactions en phase solide. Par la suite, nous détaillons la thermodynamique du système Ni-Si, la séquence de formation des phases lors de la réaction entre le Ni sous forme de couche mince et le Si, et nous concluons par l'état des connaissances quant à la texture des siliciures de Ni.

2.1 Les différent types de texture

La texture décrit la distribution de l'orientation des grains d'un matériau. Quatre types de texture sont possibles.⁹ La Figure 0.1 présente chacun de ces quatre types de texture à l'aide d'un schéma et d'un exemple de figure de pôle typique. Rappelons ici qu'une figure de pôle est une projection de l'intensité diffractée en fonction de l'orientation pour un espacement interplan donné (voir le chapitre 4 pour plus de détails). Ces figures permettent de décrire la distribution d'orientations d'une famille de plans d'un matériau composé de plusieurs grains et d'en déduire la texture.

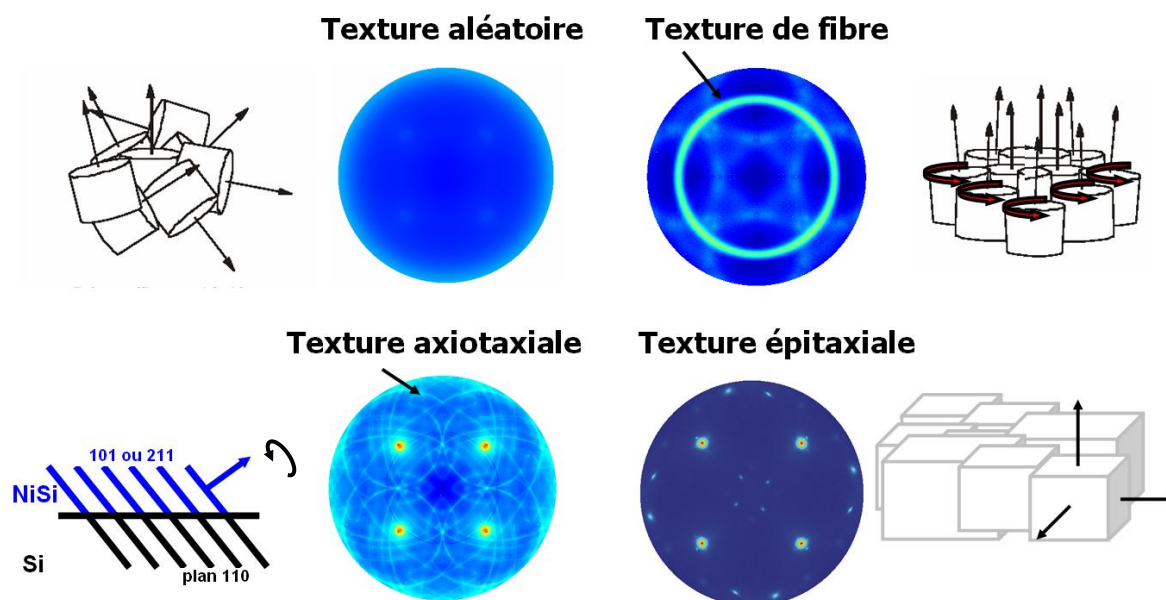


Figure 0.1: Les différents types de texture et les figures de pôle les illustrant

Tout d'abord, la texture peut être *aléatoire* si les grains sont orientés aléatoirement dans toutes les directions. Sur une figure de pôle l'intensité détectée apparaîtra uniforme mais non nulle.

Une *texture de fibre* correspond à des grains ayant des plans de même famille parallèles à la surface, mais étant orientés aléatoirement selon un axe de rotation perpendiculaire à ces plans. Sur une figure de pôle, une texture de fibre sera caractérisée par des anneaux. Le rayon du cercle sur la figure de pôle correspond à l'angle entre les plans qui caractérisent la texture de fibre et les plans qui diffractent.

La *texture axiotaxiale* se forme à cause de l'alignement à l'interface de plans de la couche mince et du substrat ayant le même espacement. Ceci fait en sorte qu'un grain, subissant hypothétiquement une rotation autour de la normale à ces plans, conserve une énergie d'interface inférieure à un grain orienté de manière quelconque comme l'alignement est conservé peu importe l'angle de rotation. Sur une figure de pôle, ce type de texture décrit des anneaux autour des pôles correspondant aux plans qui s'alignent à l'interface. Par exemple, on observe sur la Figure 0.1 des anneaux autour des pôles (220) du Si et (211)/(202) du NiSi qui s'alignent à

l'interface. Il est possible que certains points soient plus intenses le long d'une ligne d'axiotaxie à cause d'interfaces de meilleure qualité dans la direction perpendiculaire à l'alignement de plans. Nous traiterons plus en détail de l'axiotaxie observée pour la phase NiSi à la section 2.5.

Finalement, il est possible que des grains soient orientés de telle manière qu'ils aient tous la même orientation; on observe alors une texture que l'on dénomme *épitaxiale*. Sur une figure de pôle, ce type de texture produit des points bien définis.

2.2 L'origine de la texture

La minimisation de l'énergie du système et la cinétique peuvent être à l'origine de la texture d'une couche mince. Dans cette section, nous expliquerons comment la minimisation de l'énergie de surface et d'interface, ainsi que l'énergie élastique peuvent mener à la formation de certaines textures. Il existe toutefois des barrières énergétiques pouvant empêcher la formation de la configuration de plus basse énergie. Nous décrirons donc aussi des cas où la sélection de la texture est influencée par les cinétiques de dépôt, de croissance des grains et des réactions en phase solide. Dans des échantillons massifs, la texture peut tirer son origine des déformations plastiques appliquées matériaux lors de sa mise forme. Nous ne traiterons pas de ce dernier sujet comme il ne s'applique pas directement aux couches minces.

2.2.1 Minimisation de l'énergie

La minimisation de l'énergie de surface et d'interface ainsi que de l'énergie élastique peut entraîner la formation de textures préférentielles. L'énergie des surfaces et interfaces étant anisotrope, certaines orientations sont favorisées énergétiquement comme elles permettent de former des interfaces de moindre énergie. D'autre part, sous l'effet d'une déformation directionnelle, l'énergie emmagasinée par différents grains dépendra de leur orientation à cause de la nature anisotrope des modules de déformation élastique. La croissance des grains permettant d'emmagasiner le moins d'énergie sera favorisée. Nous parcourrons donc quelques exemples où ces énergies influencent la texture.

2.2.1.1 La minimisation de l'énergie d'interface

Les énergies de surface et d'interface ont une plus grande importance relative lorsque les couches sont minces. Prenons l'exemple d'une couche de cuivre. On peut considérer que l'énergie de surface d'une couche de Cu est de 1.7 J/m^2 et que l'énergie d'interface est de l'ordre de celle des joints de grain soit 0.5 J/m^2 (ref. 10). La densité d'énergie de surface et d'interface répartie sur l'ensemble d'une couche de Cu de $1 \mu\text{m}$ est donc de l'ordre de 2.2 MJ/m^3 . Toutefois si on considère une couche de 2 nm d'épaisseur, cette densité d'énergie sera alors de l'ordre de 1100 MJ/m^3 . En comparaison, la densité d'énergie associée à des températures de 20 et 400°C est de l'ordre de 300 et 700 MJ/m^3 (ref. 10). On peut donc facilement imaginer qu'une variation des énergies d'interface et de surface en fonction de la texture peut avoir un impact important sur la réaction, particulièrement pour des couches très minces.

Par exemple, lors du dépôt par pulvérisation magnétron d'Al sur Si une forte texture de fibre (111) est généralement observée, la texture (111) permettant l'énergie d'interface et de surface la plus faible.¹¹ Ainsi, si les barrières cinétiques empêchant la croissance compétitive des grains peuvent être franchies (voir section 2.2.2.1), cette texture dominera. Comme l'énergie d'interface a une importance relative plus grande lorsque les couches sont minces, la texture de fibre (111) sera fortement favorisée au début du dépôt. Si le milieu est assez propre, les premières couches agissent par la suite comme un gabarit pour les couches se formant en surface et la texture (111) peut être conservée sur toute l'épaisseur de la couche mince.

Une couche mince de nature différente de celle déposée peut aussi servir de gabarit lors du dépôt. L'interface entre les deux couches minces sera de faible énergie si la symétrie et les espacements réticulaires perpendiculaires à l'interface sont semblables. Par exemple, l'ajout d'une couche mince de Ti ayant une texture de fibre (0002) permettra d'obtenir la croissance de TiN avec une texture fibre (111) comme le plan (0002) à la surface du Ti s'accorde bien avec l'interface (111) du TiN. En effet, leurs surfaces ont des symétries semblables (ordre 6 et ordre 3) et les espacements réticulaires de la direction perpendiculaire l'interface sont semblables ($d_{110(\text{Ti})}=1.475 \text{ \AA}$, $d_{220(\text{TiN})}=1.4996 \text{ \AA}$).^{12,13} Par la suite, il est aussi possible de croître sur cette même couche

mince de l'Al ayant une texture de fibre (111) pour les mêmes raisons (symétrie d'ordre 3 et $d_{220(Al)}=1.43 \text{ \AA}$).

2.2.1.2 La minimisation de l'énergie élastique

Comme les modules de déformation d'un matériau ne sont pas nécessairement isotropes, l'orientation des grains peut avoir un impact significatif sur la quantité d'énergie emmagasinée pour une même déformation. Ainsi, lors de la croissance des grains sous une contrainte directionnelle, ceux qui permettent une densité d'énergie de déformation plus faible à cause de leur orientation seront favorisés.

Par exemple, lorsque soumis à une contrainte biaxiale, les grains d'un échantillon de Cu appartenant à une texture de fibre (100) permettront une plus faible énergie élastique que ceux appartenant à une texture de fibre (111). La différence d'énergie est donnée par $146.4\varepsilon^2 \text{ GJ/m}^3$ ($\text{GJ/m}^3=\text{GPa}$), où ε est la déformation.¹⁰ Ainsi, si on chauffe l'échantillon de 300 °C, comme la différence de coefficient thermique entre le substrat et le Cu est de $\Delta\alpha=13.6 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, on observera une déformation de 0.3%, ce qui correspondra à une différence de densité d'énergie de l'ordre de 1 MJ/m^3 (ref. 10).

Dans le cas du cuivre et des autres métaux cubiques à faces centrées en général, l'orientation (100) sera favorisée par la minimisation de l'énergie élastique tandis que l'orientation (111) le sera par la minimisation de l'énergie de surface et d'interface.¹¹ Plus une couche est mince plus la densité d'énergie liée à l'interface est grande. Plus les variations de température sont élevées, plus l'énergie élastique liée à la différence des coefficients thermiques des matériaux est importante. Le développement d'une texture plutôt qu'une autre sous l'effet d'un recuit dépendra donc des densités d'énergies associées aux énergies de surface et d'interface en comparaison de celle associée à l'énergie élastique.

2.2.2 La texture résultant de la cinétique

Bien que la texture d'un échantillon puisse être le résultat de la minimisation de l'énergie du système, la cinétique peut aussi jouer un rôle prépondérant. Nous explorerons donc quelques exemples où la cinétique de la réaction empêche la formation de la configuration ayant la plus faible énergie. Nous débuterons par l'impact des conditions de dépôt sur la morphologie des couches minces et nous poursuivrons en décrivant l'impact de la présence de précipités lors de la croissance des grains. Finalement, nous décrirons les interactions possibles entre la cinétique des réactions en phase solide et la texture.

2.2.2.1 Les conditions de dépôt et la texture

Plusieurs modèles permettent d'expliquer les différentes microstructures observées suite à un dépôt par pulvérisation magnétron utilisant différentes conditions de dépôt.^{14,15} Nous présentons ici le modèle récemment révisé par Mahieu et al.,¹⁵ qui porte une attention particulière au développement de la texture. On identifie dans ce modèle cinq zones, correspondant à des plages de conditions de dépôts différentes (température, bombardement) permettant l'activation de divers processus cinétiques et menant à des morphologies et textures différentes. La Figure 0.2 décrit bien les zones de ce modèle.

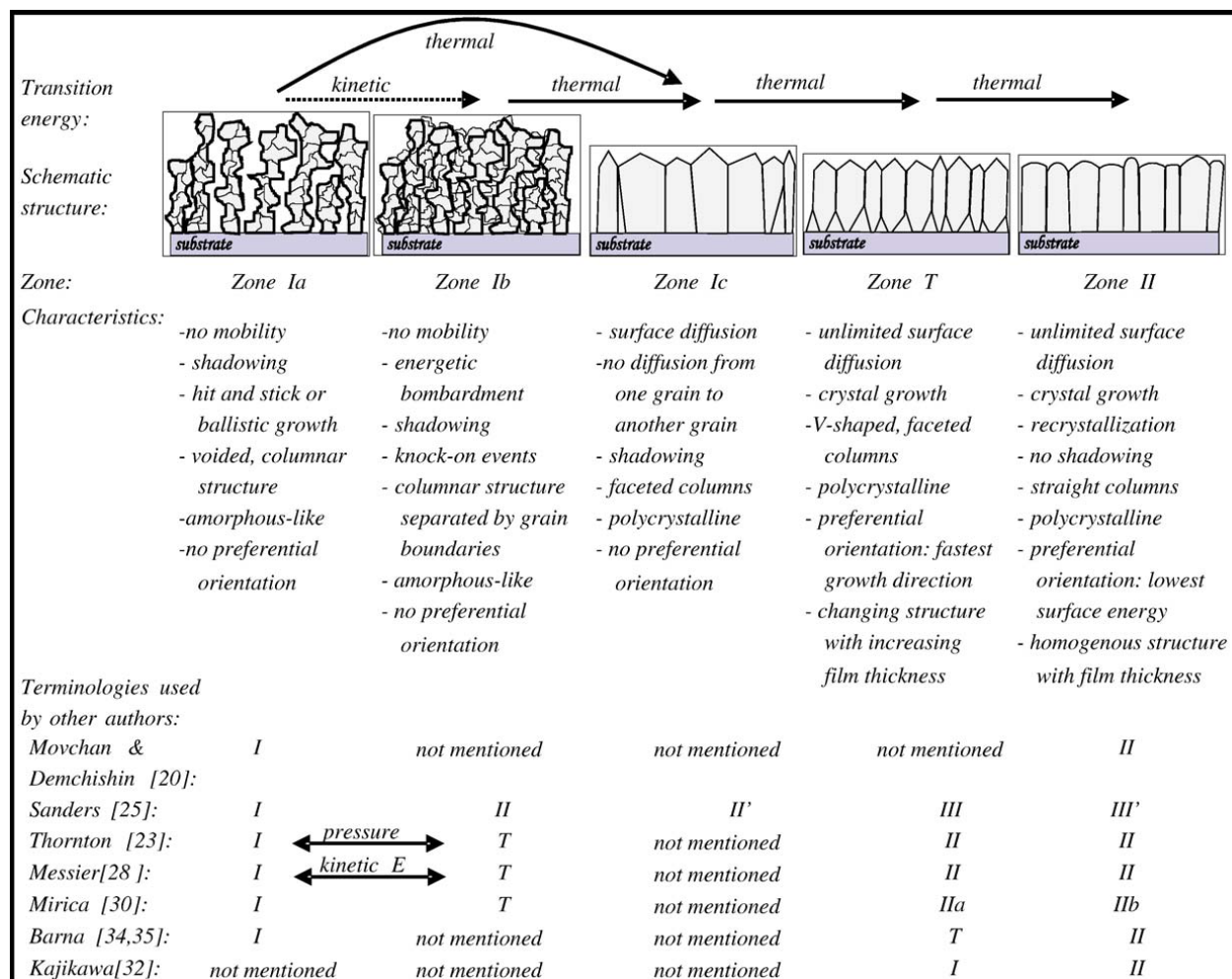


Figure 0.2 : Schéma du model de zone structurel de Mahieu et comparaison des nomenclatures avec les autres modèles.¹⁵

La première zone Ia est caractérisée par l'absence de mobilité des adatoms, due à de faibles températures de dépôt. Lors de ce type de dépôt, que l'on peut appeler « balistique », les adatoms qui frappent la surface ne peuvent se déplacer par la suite comme ils n'ont pas assez d'énergie pour franchir les barrières à la diffusion. La structure résultante est formée de colonnes amorphes ou composées de petits grains séparées par des zones vides. Aucune texture préférentielle n'est observée dans ce cas.

La zone Ib est semblable à la zone Ia au sens où l'énergie thermique ne permet pas aux adatoms de franchir les barrières à la diffusion; toutefois, le bombardement constant par des particules

énergétiques lors du dépôt affecte la microstructure. Le bombardement permet par des collisions de faire bouger les adatoms et ainsi de remplir les vides de la structure. La microstructure est toujours composée de petits grains ou de zones amorphes. Les impacts des particules énergétiques étant des événements aléatoires, on n'observe donc pas d'orientations préférentielles pour cette zone. Il est à noter qu'augmenter la température ne permet pas de passer d'une zone Ia à une zone Ib, comme on permet alors non seulement de remplir les vides, mais on active aussi d'autres phénomènes typiques de la zone Ic.

La zone Ic correspond à des couches minces déposées à plus haute température que pour les zones Ia et Ib. La mobilité des adatoms est alors augmentée et on observe une diffusion sur les surfaces. Bien que l'énergie soit suffisante pour permettre aux adatoms de diffuser sur les surfaces d'un grain, celle-ci n'est pas assez grande pour leur permettre de passer d'un grain à l'autre. La croissance observée est alors colonnaire mais aucune compétition n'existe entre les différents grains comme les atomes ne peuvent passer d'un grain à l'autre. Les différentes colonnes sont alors séparées par des joints de grains. En surface, les facettes ayant le plus faible taux de croissance sont observées. Aucune orientation préférentielle n'est observée comme l'orientation de la germination des grains est aléatoire et qu'une fois les germes formés aucune compétition n'existe entre ceux-ci.

Dans la zone T, la diffusion des adatoms d'un grain à l'autre est possible, mais une fois que les adatoms sont incorporés dans la couche, ils restent immobiles. On observe, dans un premier temps, une croissance de grains sans orientation préférentielle. Ces grains développent des facettes correspondant aux plans de croissance les plus lents. Plus l'angle entre les facettes et la surface est grand, plus la vitesse de croissance est grande. Lorsque les différents grains se touchent, comme les adatoms peuvent passer d'un grain à l'autre, il y a une croissance compétitive entre les grains. Seuls ceux avec la vitesse de croissance la plus rapide continueront à croître. La morphologie de ces couches est celle d'une croissance colonnaire à base triangulaire. Ces couches sont texturées mais ce n'est pas la minimisation de l'énergie d'interface ou de surface qui cause l'apparition de la texture mais un processus cinétique, c'est-à-dire la croissance plus rapide des grains selon certaines orientations.

La zone II est caractérisée par une mobilité accrue des atomes. Les atomes déjà incorporés dans la couche peuvent alors se déplacer. Cette mobilité accrue permet aux grains ayant une énergie minimale de croître aux dépens des autres. Ce n'est donc plus la cinétique qui contrôle alors la réaction mais la minimisation de l'énergie du système. L'énergie d'interface et l'énergie élastique contrôlent alors la formation de la texture de l'échantillon.

La mobilité des adatoms peut aussi avoir un impact sur la qualité des orientations préférentielles. Par exemple, une couche de Ti déposée par pulvérisation magnétron sur du SiO₂ de faible rugosité (rms=0.6 nm) présentera une texture de fibre dont la largeur du pic en orientation ψ (l'angle d'inclinaison par rapport à la surface) est de l'ordre de 5°, alors que le même dépôt sur une couche SiO₂ rugueuse (rms=2.8 nm) produira une texture de fibre avec une largeur de pic de 18°. ¹⁶ Un facteur déterminant dans la formation de textures fortement orientées est le ratio de la longueur de diffusion des adatoms par rapport à la longueur caractéristique de la rugosité. Une forte texture et une couche mince dense sont favorisées lorsque la longueur de diffusion des adatoms est supérieure à la taille de la rugosité. ¹⁰ Si le substrat est trop rugueux, la minimisation de l'énergie de surface imposée par la variété d'angles de l'interface due à la rugosité dominera alors et une plus grande variété d'orientations des grains sera observée.

2.2.2.2 La texture lors de la croissance des grains

Lors de la croissance des grains des phénomènes thermodynamiques tel la minimisation de l'énergie de surface et d'interface, ainsi que la minimisation de l'énergie élastique auront une influence importante. Toutefois, il est aussi possible que la cinétique de la croissance des grains ait un impact sur la réaction. Prenons l'exemple de la croissance des grains d'une couche de Cu contenant un faible pourcentage de Co (0.44 at. %). ¹⁷ Lors du dépôt d'une couche de Cu deux textures de fibre sont présentes, Cu(111) et Cu(200). Sous l'effet du recuit d'une couche de Cu pure ($T > 300$ °C), la texture de fibre (111) croîtra au détriment de la texture de fibre (200). Toutefois, si des couches de Cu contenant du Co (0.44 at. %) sont déposées, c'est la texture (200) qui croîtra au dépend de la texture (111). Ce changement de texture est expliqué par la ségrégation de Co aux joints de grain du Cu qui affecte sélectivement la mobilité des joints de grain favorisant la croissance des grains ayant le plan (002) parallèle à la surface. Ainsi, dans ce

cas, la cinétique de croissance des grains aura un impact plus grand que la minimisation de l'énergie de surface et d'interface sur la texture formée.

2.2.2.3 La texture lors des réactions en phase solide

La texture lors des réactions en phases solides est le sujet principal de cette thèse. Pour qu'une réaction en phase solide ait lieu, l'énergie du système doit être minimisée et les barrières associées à la cinétique de la réaction doivent être franchies. Les densités d'énergies impliquées dans les transformations de phase sont considérables. La densité d'énergie liée à la formation d'un composé, calculée à partir des énergies de formation des composés (143 kJ/mole pour Ni_2Si , 224 kJ/mole pour Ni_3Si_2 , 85.4 kJ/mole pour NiSi et 86.7 kJ/mole pour NiSi_2),¹⁸ se traduit par des densités d'énergie de l'ordre de 7000 MJ/m³ pour Ni_2Si , 6500 MJ/m³ pour Ni_3Si_2 , 6000 MJ/m³ pour NiSi et 4000 MJ/m³ pour NiSi_2 . Ces valeurs sont deux à trois ordres de grandeur plus grandes que celles calculées pour l'énergie d'interface et l'énergie élastique qui peuvent influencer la texture. Toutefois la formation de ces phases est aussi intimement liée à la cinétique de la réaction, spécialement dans le cas qui nous préoccupe où la situation initiale est celle d'une couche mince sur un substrat. Pour former les différentes phases, une diffusion des espèces de la couche vers le substrat, ou l'inverse, devra donc avoir lieu et de nouvelles phases devront germer. Dans cette section, nous étudions comment la texture peut interagir avec la cinétique des réactions en phase solide.

Nous examinons les notions de bases liées à trois processus cinétiques limitants : la germination, la diffusion et le taux de réaction à l'interface. Nous identifierons comment l'orientation des grains peut affecter ces processus et mener à la formation de différentes textures.

2.2.2.3.1 Réactions limitées par la germination

Pour qu'une phase croisse, un germe stable doit tout d'abord se former. Un germe stable est une portion du matériau où la minimisation de l'énergie de volume due à la transformation de phase est supérieure à l'énergie associée aux interfaces requises pour former le germe. La germination

est un phénomène thermiquement activé et on peut décrire son énergie d'activation selon la théorie classique de la germination par : ^{19,20}

$$E_A \propto \frac{\Delta\sigma^3}{(\Delta H - T\Delta S)^2} + Q, \quad (2.1)$$

où $\Delta\sigma$ est la variation d'énergie de surface et d'interface, Q est l'énergie d'activation reliée au transport atomique local nécessaire au germe critique pour croître, ΔH et ΔS sont les différences d'enthalpie et d'entropie entre la phase formée et la phase à partir de laquelle elle se forme, T est la température du système. Les énergies d'interfaces ($\Delta\sigma$) sont fonction de l'orientation cristalline relative du germe et du milieu à partir duquel il se forme ainsi que de l'orientation de l'interface par rapport ceux-ci. Ainsi, la formation de germes permettant une basse énergie d'interface avec leur environnement sera favorisée comme l'énergie d'activation à la germination est alors plus faible. La formation de germes impliquant un minimum de transport atomique, donc une énergie d'activation reliée au transport atomique plus faible (Q), sera favorisée et pourra mener à la formation de germes fortement orientés par rapport à la phase parente. Ainsi, une germination au cœur d'une phase parente ayant une forte texture pourra donc laisser un héritage à la phase se formant qui peut alors avoir une texture fortement préférentielle. À l'opposé, on s'attend à ce qu'une germination dans une phase amorphe provoque une texture aléatoire.

2.2.2.3.2 Réactions limitées par la diffusion

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion, le transport des espèces réactives à travers la couche ayant déjà réagi limite le taux de réaction. Ainsi, dans le cas de la croissance d'une couche plane, la vitesse à laquelle la réaction a lieu diminue au fur et à mesure que la couche épaissit.

Prenons l'exemple de la formation d'une couche plane de Ni_2Si à partir d'une couche de Ni et d'un substrat de Si. La couche de Ni déposée réagit avec le substrat de Si pour former une fine couche de Ni_2Si . L'espèce qui diffuse dans ce cas est le Ni et la réaction a lieu à l'interface entre le Ni_2Si et le Si.²¹ Plus la réaction progresse plus la couche de Ni_2Si est épaisse. Le Ni doit donc

traverser une épaisseur de plus en plus grande pour rejoindre l'interface entre Ni_2Si et le Si et former davantage de Ni_2Si . Dans le cas où le facteur limitant dans la réaction est la diffusion du Ni à travers la couche de Ni_2Si , l'épaisseur de la couche formée sera alors proportionnelle à la racine carrée du produit du coefficient de diffusion et du temps.⁵ Si la géométrie de croissance n'est pas plane (exemple : croissance latérale), le taux de réaction ne varie plus en fonction du temps exposant 1/2, mais selon un autre exposant dépendant de la géométrie.

Dans le cas d'un matériau présentant des coefficients de diffusion anisotropes, on peut s'attendre à une croissance plus rapide des grains orientés de manière à ce que la direction ayant le plus fort coefficient de diffusion soit parallèle à la direction de croissance ce qui peut mener à la formation d'orientations préférentielles.

Les processus de diffusion peuvent être complexifiés par le fait que la diffusion aux joints de grains est différente de la diffusion en volume. On peut identifier trois scénarios pour la diffusion aux joints de grain.²² Pour un premier type de régime, la diffusion en volume est significative et comparable à la diffusion au joint de grains. Les atomes d'un grain peuvent diffuser vers un autre grain en passant par les joints de grain, où leur diffusion peut être accélérée. Dans le deuxième type de régime, les joints de grain sont considérés comme isolés du reste du matériau et le flux à longue distance dans la direction perpendiculaire aux joints de grain est considéré négligeable. On considère alors peu d'interaction entre la diffusion dans le solide et dans les joints de grain. Dans un troisième temps, on considère que la diffusion dans le solide est négligeable et que la diffusion n'a lieu qu'aux joints de grains.

2.2.2.3.3 Réactions limitées par le taux de réaction à l'interface

La vitesse de la réaction peut aussi être limitée par le taux de réaction à l'interface plutôt que par l'apport d'espèces chimiques. Dans ce cas, le taux de réaction par unité de surface est constant. Ainsi, dans le cas d'une croissance plane où l'aire de l'interface est constante, le taux de réaction est constant. L'épaisseur de la couche formée est alors proportionnelle au temps et au taux de

réaction. Si l'aire de l'interface varie en fonction du temps le taux de réaction global n'est plus constant.

La texture peut ici aussi jouer un rôle important en affectant le taux de réaction à l'interface. En effet, on suppose que certaines orientations permettent une réaction plus rapide que d'autres lors des réactions en phases solides un peu comme certaines facettes croissent plus rapidement que d'autres lors du dépôt.

En résumé, la cinétique des réactions en phase solide peut influencer ou être influencée par la texture peu importe le processus limitant (germination, diffusion, réaction à l'interface) en particulier si le matériau étudié est fortement anisotrope. Il existe plusieurs moyens d'influencer la texture des matériaux (ex. : orientation du substrat, impuretés, implantation de particules énergétiques) et donc d'influencer la cinétique de la réaction. Au cours de cette thèse, nous varierons la nature des substrats sur lesquels la réaction entre le Ni et le Si a lieu (Si(001), Si(111)) pour changer la texture des couches formées et nous établirons des relations entre la texture et la cinétique.

2.3 La thermodynamique du système Ni-Si

Bien que nous étudions une réaction dans des conditions où la cinétique joue un rôle important, notamment à cause de la variation constante de la composition des couches minces, il convient d'analyser en détail la thermodynamique du système Ni-Si puisque qu'une baisse d'énergie libre est nécessaire pour qu'une réaction se produise. Il est possible de modéliser les courbes d'énergie libre en fonction de la composition des différentes phases d'un système à partir du diagramme d'équilibre. Nous présentons ici l'analyse thermodynamique du diagramme d'équilibre Ni-Si²⁴ réalisée par *Tukunaga et al.*²³ Nous détaillerons donc les modèles de solutions solides permettant de simuler le diagramme d'équilibre et définir un diagramme d'énergie libre en fonction de la composition. Ce diagramme est utilisé dans les chapitres suivants pour expliquer les réactions observées.

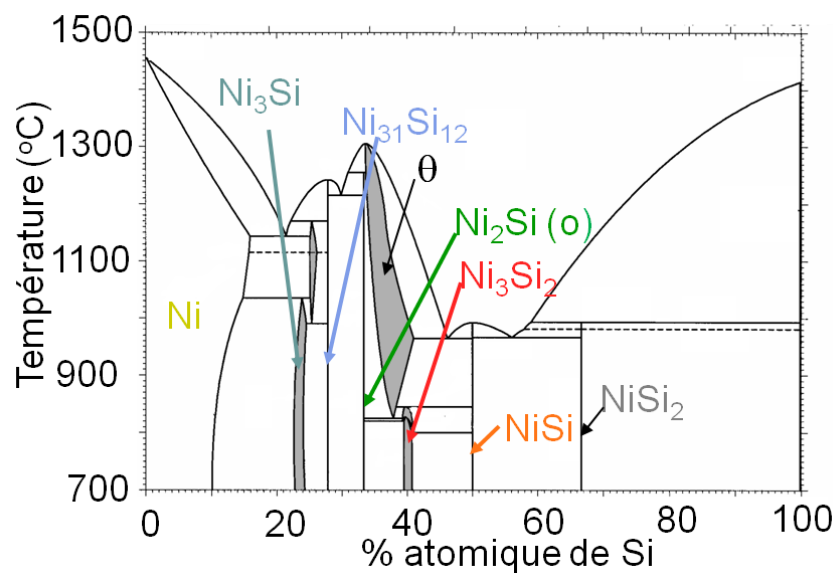


Figure 0.3: Le diagramme d'équilibre du système Ni-Si²⁴

Le diagramme d'équilibre Ni-Si contient huit phases stables à moins de 800°C, soit dans la plage de températures utilisées pour former les contacts de NiSi. Nous discuterons aussi de la phase θ (hexagonale, $a=3.8 \text{ \AA}$ $c=4.9 \text{ \AA}$) comme nous l'avons aussi observée à basse température. Les structures cristallines des différentes phases du système Ni-Si sont répertoriées au Tableau 0.1.

Tableau 0.1: Les structures cristallines des phases du système Ni-Si

Phase	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Type de composé	Groupe d'espace	Ref.
Ni	Cubique	$a = 3.523$	non-stœchiométrique	Fm3m	25
Ni ₃ Si	Cubique	$a = 3.505$	non-stœchiométrique	Pm3m	26
Ni ₃₁ Si ₁₂	Hexagonale	$a=6.67$ $c=12.29$	stœchiométrique	P321	27
Ni ₂ Si	Orthorhombique	$a = 5.0$ $b = 3.7$ $c = 7.1$	stœchiométrique	Pmna	28
θ	Hexagonale	$a = 3.8$ $c = 4.9$	non-stœchiométrique	P6 ₃ /mmc	29
Ni ₃ Si ₂	Orthorhombique	$a = 12.2$ $b = 10.2$ $c = 6.9$	stœchiométrique	Cmc2 ₁	30
NiSi	Orthorhombique	$a = 5.18$ $b = 3.34$ $c = 6.62$	stœchiométrique	Pmna	31
NiSi ₂	Cubique	$a = 5.38$	stœchiométrique	Fm3m	32
Si	Cubique	$a = 5.43$	stœchiométrique	Fd3m	33

Nous pouvons classer ces phases en deux groupes. Les composés stœchiométriques (Ni₃₁Si₁₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi, NiSi₂ et Si) ainsi que les composés non-stœchiométriques qui sont en fait des solutions à l'état solide (Ni, Ni₃Si et θ).

2.3.1 Les composés stœchiométriques

Les composés stœchiométriques sont des composés dont la composition est fixe ou varie très peu. Ainsi, la forme de la courbe d'énergie libre en fonction de la composition est relativement étroite comme une légère variation de la composition entraîne une forte augmentation de l'énergie libre. Nous ne considérerons donc que l'énergie libre de ces phases à leur composition d'équilibre. Les équations décrivant la variation de l'énergie libre des phases en fonction de la température sont présentées au Tableau 0.2. On note que les énergies libres sont exprimées par rapport aux énergies libres du Ni cubique faces centrés et du silicium de structure diamant. De plus, il s'agit d'énergies libres par mole de composé. Pour comparer ces énergies libres, elles doivent être exprimées par mole d'atome.

Tableau 0.2: Les énergies libres de formation des composées stœchiométriques du système Ni-Si²³

Phase	Énergie libre de formation	Valeur empirique (J/mol)
Ni ₃₁ Si ₁₂ (Ni ₅ Si ₂)	$G_{\text{Ni}_5\text{Si}_2} - 5G_{\text{fcc Ni}} - 2G_{\text{diamant Si}}$	$-3.51 \times 10^5 + 17.9 T$
Ni ₂ Si	$G_{\text{Ni}_2\text{Si}} - 2G_{\text{fcc Ni}} - G_{\text{diamant Si}}$	$-1.47 \times 10^5 - 0.626 T$
Ni ₃ Si ₂	$G_{\text{Ni}_3\text{Si}_2} - 3G_{\text{fcc Ni}} - 2G_{\text{diamant Si}}$	$-2.32 \times 10^5 + 1.03 T$
NiSi	$G_{\text{NiSi}} - G_{\text{fcc Ni}} - G_{\text{diamant Si}}$	$-8.57 \times 10^4 + 1.16 T$
NiSi ₂	$G_{\text{NiSi}_2} - G_{\text{fcc Ni}} - 2G_{\text{diamant Si}}$	$-9.39 \times 10^4 + 5.23 T$
Si	$G_{\text{diamant Si}}$	$-8.16 \times 10^3 + 137 T - 22.8 T \ln(T) - 1.91 \times 10^{-3} T^2 - 3.55 \times 10^{-9} T^3 + 1.76 \times 10^5 / T$

On calcule l'énergie libre par atome des phases stœchiométriques à partir des valeurs du tableau précédent en isolant le terme d'énergie libre de chacune des phases et en normalisant par le nombre d'atomes dans le composé :

$$G_{Ni_mSi_n} = \frac{m}{m+n} {}^\circ G_{Ni}^{fcc} + \frac{n}{m+n} {}^\circ G_{Si}^{diamond} + \frac{1}{m+n} \Delta G_{Ni_mSi_n}^f \quad (2.1)$$

où $\Delta G_{Ni_mSi_n}^f$ est l'énergie libre de formation décrite par les valeurs empiriques du tableau précédent. Ces énergies sont utilisées pour tracer la Figure 0.6 présentée en conclusion de la section 2.3. ${}^\circ G_{Ni}^{fcc}$ et ${}^\circ G_{Si}^{diamond}$ sont les énergies libres de Gibbs d'une phase de Ni cubique faces centrées (CFC) et Si diamant par rapport à leur état de référence, c'est-à-dire par rapport à leur enthalpie dans la phase pure la plus stable à 298.15 K et à pression de 10^5 Pa.

2.3.2 Les composés non-stœchiométriques

Les composés non stœchiométriques sont pour leur part des solutions à l'état solide. Chaque solution peut être modélisée différemment dépendamment des sites où les atomes peuvent s'incorporer. Analysons donc en détail les modèles utilisés pour chacune des solutions solides qui nous intéressent.

2.3.2.1 Ni

Le Ni a une large plage de solubilité en Si (~10%); il faut donc tenir compte de la présence du Si en solution dans le Ni pour décrire son énergie libre. On considère en première approximation qu'il s'agit d'une solution substitutionnelle, c'est-à-dire que les atomes de Si occupent des sites de Ni. On exprime alors l'énergie libre comme suit:

$$\begin{aligned} G_{Ni, Si}^{(Ni fcc)} = & x_{Ni} {}^\circ G_{Ni}^{fcc} + x_{Si} {}^\circ G_{Si}^{fcc} + RT(x_{Ni} \ln(x_{Ni}) + x_{Si} \ln(x_{Si})) \\ & + x_{Ni} x_{Si} L_{Ni, Si}^{(Ni)} + G_{mag}^{fcc} \end{aligned} \quad (2.2)$$

où x_{Ni} et x_{Si} sont les proportions de Ni et Si. ${}^{\circ}G_{Ni}^{fcc}$ et ${}^{\circ}G_{Si}^{fcc}$ sont les énergies libres de Gibbs d'une phase de Ni cubique à faces centrées (CFC) et Si CFC par rapport à leur état de référence, c'est-à-dire par rapport à leur enthalpie dans la phase pure la plus stable à 298.15 K et à pression de 10^5 Pa. Il faut noter que ${}^{\circ}G_{Si}^{fcc}$ est l'énergie libre du silicium si celui-ci avait une maille CFC et non diamant. Cette énergie libre est utilisée comme le Si est en position substitutionnelle sur une maille CFC. $L_{Ni,Si}^{(Ni)}$ et G_{mag}^{fcc} sont définis plus loin. Les énergies libres sont décrites par Dindale:³⁴

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{Si}^{fcc} = & 4.28 \times 10^4 + 115 T - 22.8T \ln(T) \\ & - 1.91 \times 10^{-3} T^2 - 3.55 \times 10^{-9} T^3 \\ & + 1.77 \times 10^4 T^{-1} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{Ni}^{fcc} = & -5.18 \times 10^3 + 117 T - 22.1 T \ln(T) \\ & - 4.84 \times 10^{-3} T^2 + G_{mag}^{fcc} + G_{press} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Nous avons traité la contribution de G_{mag}^{fcc} séparément du reste des contributions du terme ${}^{\circ}G_{Ni}^{fcc}$ comme celui-ci dépend de la composition. Comme nous sommes à la pression ambiante, nous négligeons le terme associé à la pression G_{press} .

Le terme $RT(x_{Ni} \ln(x_{Ni}) + x_{Si} \ln(x_{Si}))$ de l'Eq. (2.3) correspond à l'entropie de la phase en fonction de la composition déduite à partir du nombre d'états possibles. Le terme suivant, $L_{Ni,Si}^{(Ni)}$, est une correction à cette valeur d'entropie provenant du fait qu'un ordre des défauts substitutionnels peut entraîner une minimisation de l'enthalpie. Le nombre d'états possible, donc l'entropie, est alors réduit.

Le terme G_{mag} est un terme d'énergie libre relatif au magnétisme présent dans le matériau. On le détaille comme suit :³⁴

$$G_{mag} = RT \ln(B_0 + 1) g(\tau) \quad (2.5)$$

$$g(\tau) = 1 - \frac{\left[\frac{79}{140p\tau} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right]}{D} \quad (2.6)$$

pour $\tau \leq 1$

$$g(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] \text{ pour } \tau > 1 \quad (2.7)$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (2.8)$$

$$\tau = \frac{T}{T_C} \quad (2.9)$$

où T_C est la température de Curie, p un facteur propre à la structure fcc ($p=0.28$). B_0 est le moment magnétique moyen par atome. B_0 et T_C varient en fonction de la composition comme suit :³⁴

$$T_C = 633x_{Ni} - 3872x_{Ni}x_{Si} \quad (2.10)$$

$$B_0 = 0.52x_{Ni} \quad (2.11)$$

On peut donc calculer l'énergie libre du Ni en fonction de la composition en Si en tenant compte de l'énergie libre de la maille CFC du Ni, de l'énergie libre de la maille CFC de Si, de l'augmentation d'entropie causée par le mélange des espèces, qui peut à son tour être réduite par une interaction des défauts, ainsi que par la contribution du magnétisme en fonction de la composition.

2.3.2.2 Calcul de l'énergie libre de la phase θ

La phase θ est modélisée comme étant une solution de deux phases substitutionnelles.²³ On identifie trois types de sites dans la maille cristalline de la phase θ , soit les sites de Si, les sites de

Ni ne pouvant pas accueillir de lacune qui forment la base de la structure hexagonale et les sites de Ni pouvant accueillir une lacune. Seul ce dernier type de site peut changer d'état (Ni ou lacune). On peut donc décrire θ comme le mélange de deux phases extrêmes : 1) une phase sans lacune et 2) une phase où tous les sites pouvant accueillir des lacunes sont occupés par des lacunes.

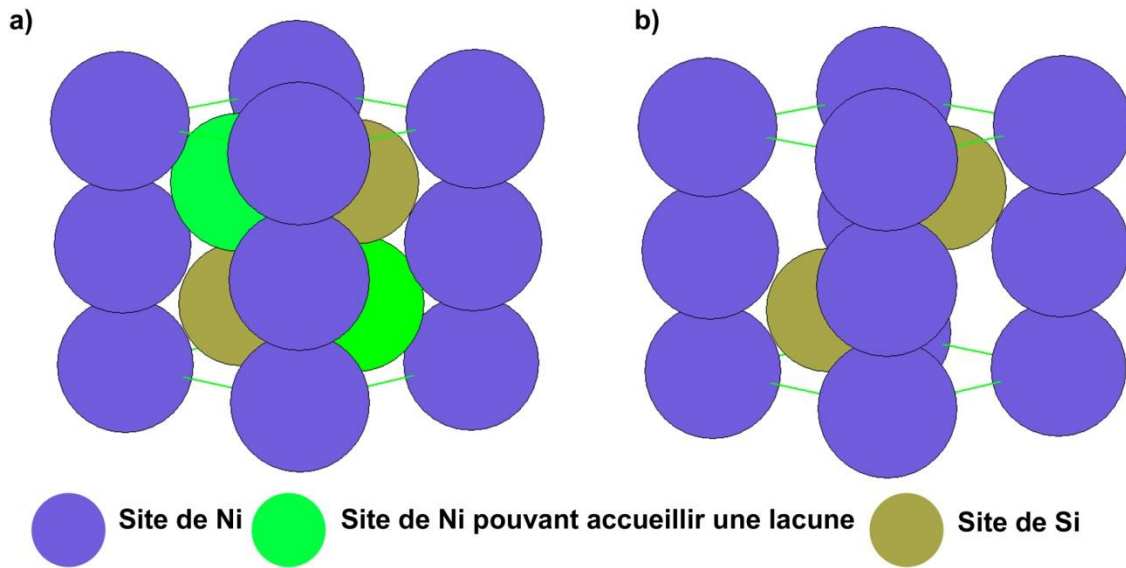


Figure 0.4: La structure du cristalline de la phase θ sans lacune a) et avec lacunes b).

On calcule donc les énergies libres de ces deux phases comme s'il s'agissait de composés stœchiométriques. On traite par la suite le tout comme un mélange substitutionnel, tel que modélisé pour le Ni CFC avec du Si en solution.

$$\begin{aligned}
 G_{Ni:Ni:Si,Ni:Vac:Si}^{\theta} &= x_{Ni:Ni:Si}^{\circ} G_{Ni:Ni:Si}^{\theta} + x_{Ni:Vac:Si}^{\circ} G_{Ni:Vac:Si}^{\theta} \\
 &+ RT(x_{Ni:Ni:Si} \ln(x_{Ni:Ni:Si}) + x_{Ni:Vac:Si} \ln(x_{Ni:Vac:Si})) \\
 &+ x_{Ni:Ni:Si} x_{Si} L_{Ni:Ni:Si,Ni:Vac:Si}^{\theta}
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

dont les valeurs empiriques sont :

$$\begin{aligned}
 G_{Ni:Ni:Si}^{\theta} - 2^{\circ} G_{Ni}^{fcc} - {}^{\circ} G_{Si}^{diamond} &= -1.41 \times 10^5 - 4.01T \text{ J/mol} \\
 G_{Ni:vac:Si}^{\theta} - {}^{\circ} G_{Ni}^{fcc} - {}^{\circ} G_{Si}^{diamond} &= -8.17 \times 10^4 + 1.16T \text{ J/mol} \\
 L_{Ni:Ni,Vac:Ni}^{\theta} &= 15289.07 \text{ J/mol (à } T > 800 \text{ }^{\circ}\text{C)}
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

où $Ni:Ni:Si$ fait référence à la phase sans lacune et $Ni:Vac:Si$ fait référence à la phase avec lacunes. Le terme $x_{Ni:Ni:Si}x_{Si}L_{Ni:Ni:Si,Ni:Vac:Si}^{\theta}$ correspond à l'interaction des lacunes entre elles, ce qui dans ce cas-ci les pousse à s'ordonner (voir chapitre 5, 6). On doit noter que ce terme, qui est une correction de l'entropie dans le présent modèle, ne varie pas en fonction de la température. Ainsi en utilisant le résultat de la modélisation de *Tukunaga et al.*²³, à 300 °C, ce terme est 1.1 fois plus important en valeur absolue que l'entropie qu'il corrige (1441 J/mol vs -1233 J/mol à 300°C et une composition de 40% de Si). Nous ne pouvons donc pas extrapoler cette valeur aux températures qui nous intéressent (200-500 °C). La courbe obtenue à 300 °C en utilisant la valeur de $L_{Ni:Ni:Si,Ni:Vac:Si}^{\theta}$ à haute température du paramètre suggère une séparation de phase. Nous observons plutôt une phase présentant un super-réseau. À 825 °C, la valeur de l'entropie est de -2421 J/mol et le ratio entre l'entropie et la valeur de $L_{Ni:Ni:Si,Ni:Vac:Si}^{\theta}$ est alors de 0.58. Pour le graphique résumé des énergies libres que nous présentons un peu plus loin, nous avons conservé le même ratio qu'à 825 °C, pour une température de 300 °C, et l'aspect de la courbe d'énergie libre est cohérent avec les résultats expérimentaux (chapitres 5 et 6).

2.3.2.3 Ni₃Si

La phase Ni₃Si peut être modélisée comme une phase issue de l'ordre des atomes sur deux sous-réseaux d'une même maille CFC.²³ Le premier type de site comporte trois atomes par maille tandis que le deuxième type de site comporte un atome par maille. Sur chacun de ces types de site, il peut y avoir soit du Ni soit du Si. Toutefois, l'énergie associée à la présence du Ni sur un type de site n'est pas la même que celle pour Si. On s'attend donc à ce que le Ni et le Si s'ordonnent sur les différents sites alors que la contribution entropique favorise le désordre.

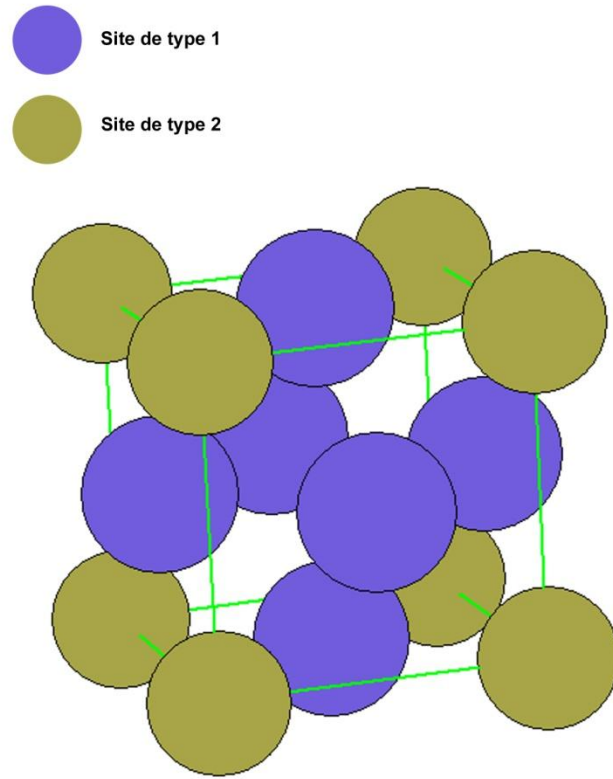


Figure 0.5 : La structure cristalline du Ni₃Si et les deux types de sites utilisés lors de la modélisation thermodynamique

On peut traiter le calcul de l'énergie libre de cette phase comme celle de la phase si elle était désordonnée, auquel on ajoute un terme d'énergie libre associé à l'ordre sur le réseau. Pour assurer une continuité entre l'énergie libre des phases désordonnée et ordonnée on soustrait la valeur de l'énergie libre associée à l'ordre sur le réseau pour une composition des différents sites égale à celle de la phase désordonnée.

$$G_m^{Ni_3Si} = G_m^{dis}(x_i) + G_m^{ord}(y'_i, y''_i) - G_m^{ord}(x_i) \quad (2.14)$$

où $G_m^{dis}(x_i)$ est l'énergie libre du système désordonné. Dans le cas présent, il s'agit de l'équation développée précédemment pour le Ni. x_i fait référence à la concentration globale de Ni.

$G_m^{ord}(y'_i, y''_i)$ est l'énergie libre du système ordonné. y'_i et y''_i font référence à la concentration sur chacun des deux types de sites de la maille, l'indice i correspondant à un type d'atome pouvant occuper un site. Plusieurs combinaisons de y'_i et y''_i permettent d'obtenir la concentration globale x_i :

$$x_i = \frac{3}{4}y'_i + \frac{1}{4}y''_i \quad (2.15)$$

Ainsi, il faudra donc optimiser les valeurs de y'_i et y''_i pour obtenir l'énergie libre minimum. $G_m^{ord}(y'_i, y''_i)$ est composé de plusieurs termes. On tient d'abord compte des énergies libres correspondant à toutes les configurations des deux types d'atomes, par exemple l'énergie libre correspondant à avoir du Ni sur les sites de type 1 et du Si sur les sites de types 2 ou inversement. Une deuxième série de termes correspond à l'entropie. Une troisième série provient de l'interaction entre les atomes de différentes mailles tout dépendant des sites qu'ils occupent. Ces termes sont détaillés à Annexe I qui présente également les valeurs empiriques pour chacun d'eux tel que déterminées dans la littérature.

$G_m^{ord}(x_i)$ est la contribution du système désordonné au système ordonné, c'est-à-dire la valeur de $G_m^{ord}(y'_i, y''_i)$ lorsque $x_i = y'_i = y''_i$. Cette correction assure une continuité de l'énergie libre entre le système désordonné et le système ordonné.

Il est important de noter que la transition de phase Ni-Ni₃Si est une transition du désordre vers l'ordre. Une mobilité considérable des atomes est requise sur les sites substitutionnels pour que tous les atomes de Si s'ordonnent sur la même famille de sites. Ceci explique probablement pourquoi le Ni₃Si n'est pas observé lors de la réaction d'une couche mince de Ni avec un substrat Si lors d'une rampe en température.

2.3.2.4 Diagramme d'énergie libre en fonction de la composition

Nous pouvons donc à partir des différents modèles de solution tracer l'énergie libre en fonction de la composition pour les différentes phases présentes (voir Figure 0.6). Pour les phases stœchiométriques, une étroite parabole a été utilisée pour décrire l'allure générale de leur énergie libre en fonction de la composition. Les lignes pointillées font référence à des équilibres thermodynamiques où la configuration de plus faible énergie pour une concentration donnée correspond à un mélange de deux phases. Nous utiliserons ce diagramme d'énergie libre pour expliquer la présence de certaines phases en fonction de la composition.

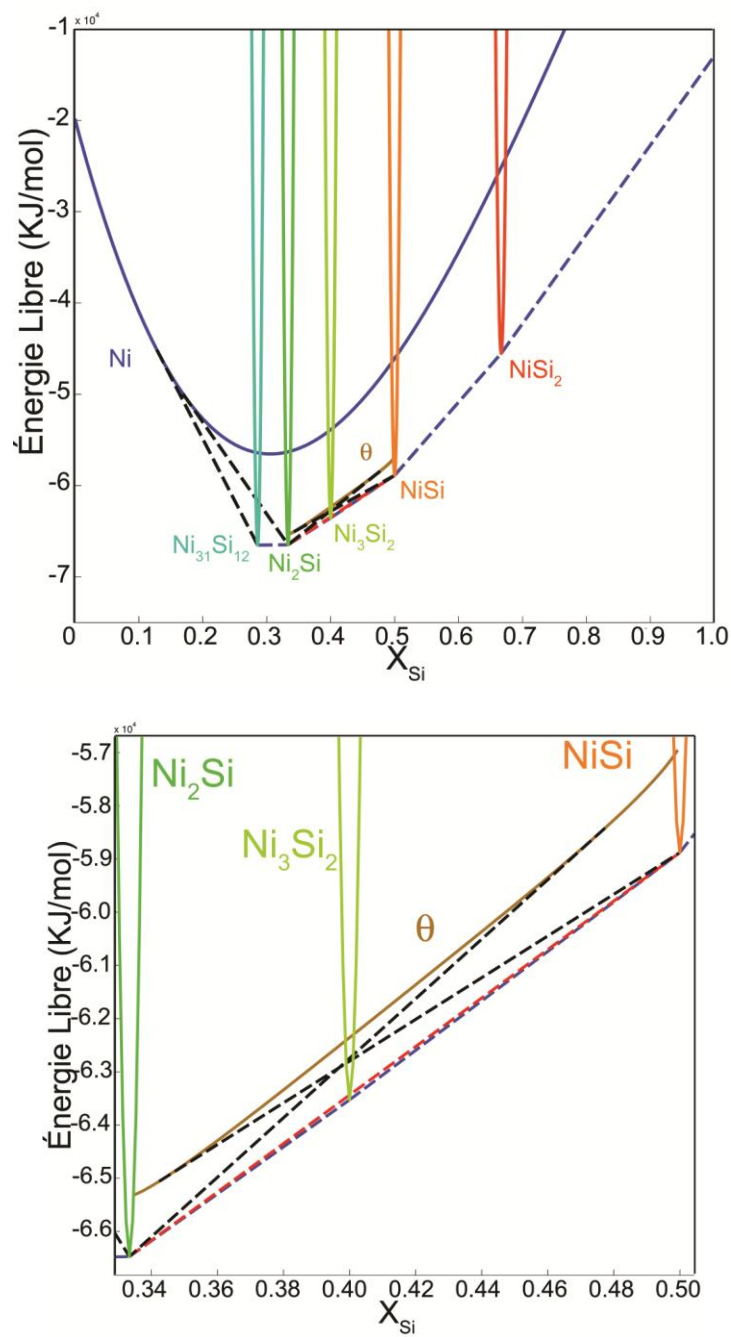


Figure 0.6 : Diagramme de l'énergie libre en fonction de la composition pour les phases du système Ni-Si à 300 °C .

De manière à mieux faire ressortir les énergies libres relatives graphiquement, nous avons à la figure 2.7 soustrait une droite permettant de ramener l'énergie libre de la phase Ni_2Si au même niveau que celui du NiSi .

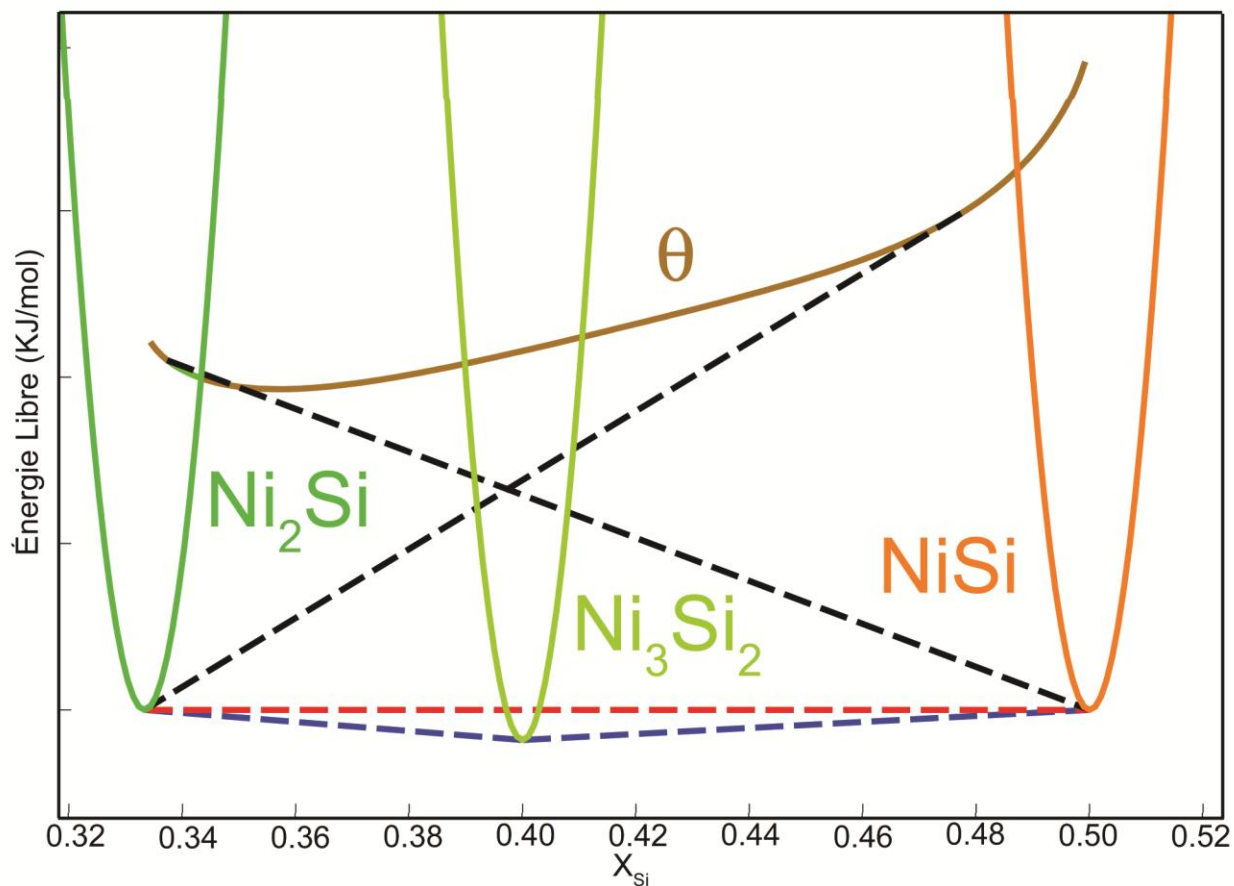


Figure 0.7: Diagramme d'énergie libre en fonction de la composition du système NiSi duquel a été soustrait une droite de manière à ce que l'énergie libre du Ni_2Si soit au même niveau que celle de NiSi

2.4 La réaction du Ni en couche mince avec le Si

La réaction entre le Ni et le Si sous forme de couche mince est au cœur de cette thèse. Comme nous l'avons vu à la section précédente plusieurs phases existent dans le système Ni-Si. Il est important pour bien comprendre la réaction, de déterminer quelles phases se forment et dans quelle séquence lors d'un recuit. Nous décrivons donc tout d'abord les travaux portant sur la

séquence dans laquelle les différentes phases sont observées. Comme nous nous intéressons à l'impact de la texture sur la réaction, nous décrivons par la suite la littérature existante sur la texture des phases formées et l'impact que celles-ci peuvent avoir sur la réaction.

2.4.1 La séquence de formation des phases

Lorsque deux matériaux sont en contact l'un avec l'autre et que l'on chauffe suffisamment, il y a une interdiffusion entre leurs éléments et une région avec une nouvelle composition est créée. La composition de cette zone peut favoriser la formation de nouvelles phases qui permettent d'abaisser l'énergie libre du système. La phase se formant alors est celle qui peut germer et qui abaisse le plus l'énergie du système. Dans le système NiSi, la phase qui est tout d'abord observée est le Ni₂Si. Par la suite cette phase croîtra au dépend du Ni et du Si. Dans le cas où il y a un apport constant des deux espèces, tel un couple de diffusion, d'autres phases pourront aussi être observées si une quantité suffisante d'énergie est fournie au système pour qu'elles germent et si la cinétique de croissance des phases permet leur formation.

En effet, le taux de croissance des différentes phases est alors important puisque si une phase croît plus vite que la phase à partir de laquelle elle se forme, cette dernière sera consommée et pourra alors ne pas être observée. On peut décrire le taux de croissance d'une phase résultant de la diffusion d'un atome A par :³⁵

$$\frac{dL}{dt} = -\Omega_A \frac{C_A D_A^{ne}}{k_B T} \frac{\Delta G_A}{L + K} \quad (2.16)$$

où L est l'épaisseur de la couche, Ω_A l'accroissement de volume de la phase par l'incorporation d'un atome A, D_A^{ne} le coefficient de diffusion de Nerst-Einstein pour la phase A, k_B la constante de Boltzmann, T la température, t le temps et ΔG_A la variation d'énergie libre associée à l'ajout

d'un atome A à la phase.ⁱ K est une longueur représentant le taux de réaction à l'interface; de cette manière la vitesse de réaction n'est pas infinie lorsque l'épaisseur est nulle.

En observant l'équation 2.16, on remarque qu'au fur et à mesure que les couches croissent leur vitesse de croissance diminue. À partir d'une épaisseur critique, la phase qui avait initialement une croissance plus rapide croîtra à un rythme plus lent que la phase à partir de laquelle elle se forme et on pourra alors observer cette dernière croître simultanément. Mathématiquement, on peut décrire le taux de croissance de ces phases, tel qu'illustré à la Figure 0.8: Schéma de la croissance simultanée de deux couches en utilisant l'équation suivante:³⁶

$$\begin{aligned}\frac{dL_1}{dt} &= 2 \frac{\alpha_1}{L_1 + K_1} - \omega \frac{\alpha_2}{L_2 + K_2} \\ \frac{dL_2}{dt} &= 2 \frac{\alpha_2}{L_2 + K_2} - \frac{2}{\omega} \frac{\alpha_1}{L_1 + K_1}\end{aligned}\tag{2.17}$$

où les indices 1 et 2 font référence aux deux phases, $\alpha_1 = D_1 \frac{\Delta G_1}{k_B T}$, $\alpha_2 = D_2 \frac{\Delta G_2}{k_B T}$ et $\omega = \Omega_1 / \Omega_2$. En supposant que la phase 1 est présente et non la phase 2 ($L_2 = 0$), pour que la phase 2 croisse ($\frac{dL_2}{dt} > 0$) il faut que l'inéquation suivante soit remplie :

$$\frac{dL_2}{dt} = 2 \frac{\alpha_2}{K_2} - \frac{2}{\omega} \frac{\alpha_1}{L_1 + K_1} > 0\tag{2.18}$$

En isolant L_1 , on trouve l'épaisseur critique à partir de laquelle la phase 2 commencera à croître :

$$L_{1c} > \frac{\alpha_1 K_2}{\alpha_2 \omega} - K_1\tag{2.19}$$

ⁱ Cette équation est dérivée en prenant compte des approximations suivantes : seule l'espèce A est mobile, il n'y a pas de gradient de concentration dans la phase considérée, et le coefficient de diffusion est constant à l'intérieure de

Typiquement ces épaisseurs critiques sont de l'ordre du micromètre. Cet argument permet de postuler que lors de la croissance de couches minces d'épaisseurs inférieures au micromètre, la croissance d'une seule phase à la fois est observée.

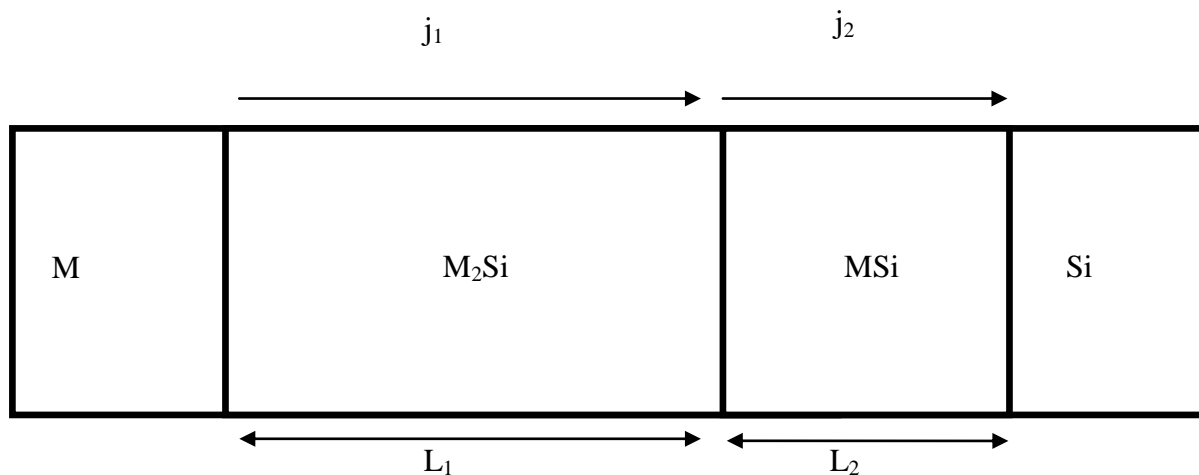


Figure 0.8: Schéma de la croissance simultanée de deux couches

Les expériences effectuées à partir de couple de diffusion nous instruisent sur les vitesses de croissance relatives des différentes phases. Ces vitesses de croissance relatives permettent de déterminer quelle phase sera dominante si elles peuvent germer et sont stables thermodynamiquement. Le facteur dominant pour déterminer la croissance relative de phases est le coefficient de diffusion dans la phase du Ni, l'espèce la plus mobile.⁵ Au Tableau 0.3, les coefficients de diffusion des différentes phases présente lors du recuit d'un couple de diffusion à 860 °C sont présentés.³⁷ On remarque que la phase θ a un coefficient de diffusion beaucoup plus grand que les autres phases et peut donc croître à leur dépend si elle est stable. Parmi les autres phases, la phase Ni_2Si est celle ayant le plus grand coefficient de diffusion tandis que le NiSi a le plus faible.

Tableau 0.3 : Les coefficients de diffusion déterminés à partir d'un couple de diffusion Ni/Si chauffé à 860° C.³⁷

	Ni ₅ Si ₂ (Ni ₃₁ Si ₁₂)	Ni ₂ Si	θ	NiSi
D (10 ⁻¹⁴ m ² /s)	5.8	7.6	113	0.5

Pour des couples de diffusion recuits à des températures où la phase θ n'est pas stable thermodynamiquement (T<820 °C), on observe la formation du Ni₃Si₂ plutôt que la phase θ.³⁷ Cette phase occupe alors une portion substantielle de la couche, davantage que Ni₂Si et NiSi; toutefois une rugosité extrême est observée et les coefficients de diffusion ne peuvent alors pas être calculés facilement. On imagine donc que si le Ni₃Si₂ peut se former dans une réaction sous forme de couche mince, il devrait mener à la formation séquentielle des phases.

Lors de la réaction de couches minces de Ni avec un substrat de Si sous l'effet d'un recuit, une première série d'articles montre en effet la formation séquentielle de Ni₂Si, NiSi et NiSi₂.^{5,6,7,21,38,39} Ces articles portent sur des échantillons dont les couches déposées sont d'épaisseurs variables (25 à 200 nm) et utilisent principalement des recuits sous forme d'isotherme variant de 30 s à plusieurs heures. Les techniques de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X en configuration Bragg-Brentano, la spectroscopie de rétrodiffusion d'ions de Rutherford (RBS), des mesures de résistivité, la microscopie électronique en transmission (TEM) ainsi que de l'ellipsométrie. On montre notamment que la réaction menant à la formation du Ni₂Si et du NiSi pour des épaisseurs déposées de l'ordre de 100 à 200 nm, autant sur substrat de Si(001) que de Si(111), est contrôlée par la diffusion^{5,39} tandis que la formation de la phase NiSi₂ est pour sa part contrôlée par la germination.⁵ Le taux de réaction sur Si(111) est moins élevé que sur Si(001) lors de la formation du Ni₂Si³⁹ ainsi que lors de la formation du NiSi.⁵ Les intensités relatives des pics de diffraction rayons X observés ne correspondent pas aux intensités théoriques ce qui permet de déduire que les phases sont texturées. Les coefficients de diffusion du Ni₂Si et du NiSi étant anisotropes, comme les mailles cristallines sont orthorhombiques, une forte texture peut mener à des taux de réaction différents si la réaction est limitée par la diffusion. Suite à un recuit de 8 heures à 350 °C de couches de 40 nm de Ni sur

Si(111), on dénote la présence de NiSi ayant la structure NiAs, qui est le résultat d'une faible énergie d'interface entre le NiSi et le Si.⁵ Nous devons mentionner que cette identification est obtenue suite à des mesures de diffraction rayons X réalisées dans une configuration Bragg-Brentano ne permettant d'observer que les plans parallèles à la surface. Lors de la formation du NiSi l'espèce la plus mobile est le Ni.²¹

On note toutefois, que plusieurs articles n'observent pas la même séquence de formation des phases ($\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi} \rightarrow \text{NiSi}_2$) que les articles mentionnés précédemment. Ainsi, on montre la présence de NiSi_2 , avant la formation du NiSi sur substrat de Si(001).^{38,40,41,42} On précise cependant que ce phénomène est probablement le résultat de la présence d'oxyde à l'interface avec le Si⁴¹ ou de dopant (B, F, BF_2) dans le Si.^{40,42}

Un autre article mentionne que lors de la réaction du Ni sous forme de couche mince (< 5 nm) sur Si(001) une couche mince ayant une stœchiométrie Ni:Si=1 :2, mais ne correspondant pas à NiSi_2 de structure CaF_2 , est observée à l'interface avec le Si. La structure cristalline proposée correspond à une maille de Si avec des atomes de Ni sur les sites interstitiels tétraonaux.⁴³

La formation de NiSi_2 a aussi été observée suite à des recuits à basse température de couches très minces (<3 nm) déposées sur un substrat de Si(111).^{44,45,46,47} Le NiSi_2 prend alors une texture épitaxiale où deux possibilités d'orientation des grains existent. Soit les mailles cristallines de la couche mince et du substrat sont orientées de manière parfaitement cohérente (les deux mailles ont des paramètres de maille semblables), soit il y a une rotation de 180° autour de l'axe [111] entre les deux mailles. Ces alignements sont appelés respectivement type A et type B. La phase θ a été observée lors du dépôt de couches minces de 3 nm de Ni sur Si(111).⁴⁵ La présence de la phase θ a été identifiée comme un précurseur de la phase NiSi_2 ayant un alignement de type A.⁴⁷

D'autre part, des articles récents utilisant la diffraction rayons X *in situ* pendant le recuit, permettent de montrer que plusieurs phases se forment lors du recuit d'une couche mince de Ni sur du Si(001) tout dépendant de l'épaisseur déposée.^{8,48,49} En fait, des six phases stables

thermodynamiquement à basse température (Ni_3Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi et NiSi_2) seul Ni_3Si n'est pas observé. La Figure 0.9 illustre la réaction ayant lieu sur des épaisseurs de 4, 6, 10, 15, 30, 50, 100 et 500 nm. On y présente l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction (2θ , $\lambda=1.797 \text{ \AA}$) et de la température lors de rampes en température à $3 \text{ }^\circ\text{C/s}$. Pour de faibles épaisseurs ($<50 \text{ nm}$), on observe la formation de la phase Ni_2Si suivi de la phase θ et finalement de la formation de NiSi . Au départ, la phase θ a été faussement identifiée comme étant la phase Ni_3Si_2 (ref. 48,49) puisque le seul pic de diffraction observé en géométrie Bragg-Brentanoⁱⁱ pourrait correspondre au plan (350) du Ni_3Si_2 et que la composition, observée en RBS, est voisine de celle Ni_3Si_2 . De plus, le Ni_3Si_2 est stable thermodynamiquement alors que la phase θ ne l'est pas. Dans cette thèse, nous allons démontrer au chapitre 5 qu'il s'agit bien de la phase θ en caractérisant la diffraction provenant des plans n'étant pas alignés parallèlement avec le substrat. L'identification de la phase θ à la Figure 0.9 (ref. 8) découle des résultats du travail présenté dans cette thèse.

À des épaisseurs de 6 nm et plus, on observe, suite à la décomposition de la phase θ , la formation des phases Ni_2Si et NiSi . Il a été proposé que le mécanisme qui mène à la disparition de la phase θ soit relié à l'englobement de la phase θ par la phase Ni_2Si .⁵⁰ Cette explication n'est évidemment pas valide pour des épaisseurs de 30 nm et moins comme la phase θ consomme toute la phase Ni_2Si et ne peut donc pas être englobée par celle-ci. De plus, même lorsque des couches plus épaisses sont déposées nous avons observé que la disparition de la phase θ était reliée à l'apparition du NiSi . Dans les couches épaisses, ce modèle pourrait plutôt s'appliquer à la consommation du NiSi par le Ni_2Si une fois la phase θ consommée. Dans cette thèse, nous présenterons plutôt une explication physique simple de la formation et de la consommation de la phase θ qui est valable pour toutes les épaisseurs.

Pour des épaisseurs de 100 nm et plus, on observe la formation de la phase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$. Nous pouvons noter que cette phase se forme seulement si une interface $\text{Ni-Ni}_2\text{Si}$ est encore présente à

ⁱⁱ La géométrie Bragg-Brentano ne sonde que les plans parallèles à la surface

environ 400°C, température à laquelle le $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ peut germer. Le Ni et le Ni_2Si ont respectivement une concentration légèrement inférieure et supérieure en Si que le $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ et la région entre ces phases devrait par conséquent être près de la composition qui favorise le plus la formation de cette phase. De la même manière, on observe sur l'échantillon de 500 nm de Ni la formation de la phase Ni_3Si_2 étant donné qu'une interface Ni_2Si -NiSi est toujours présente à 600°C; le Ni_3Si_2 peut alors germer comme l'interface a une concentration proche de celle du Ni_3Si_2 et qu'assez d'énergie est présente pour franchir la barrière d'activation.

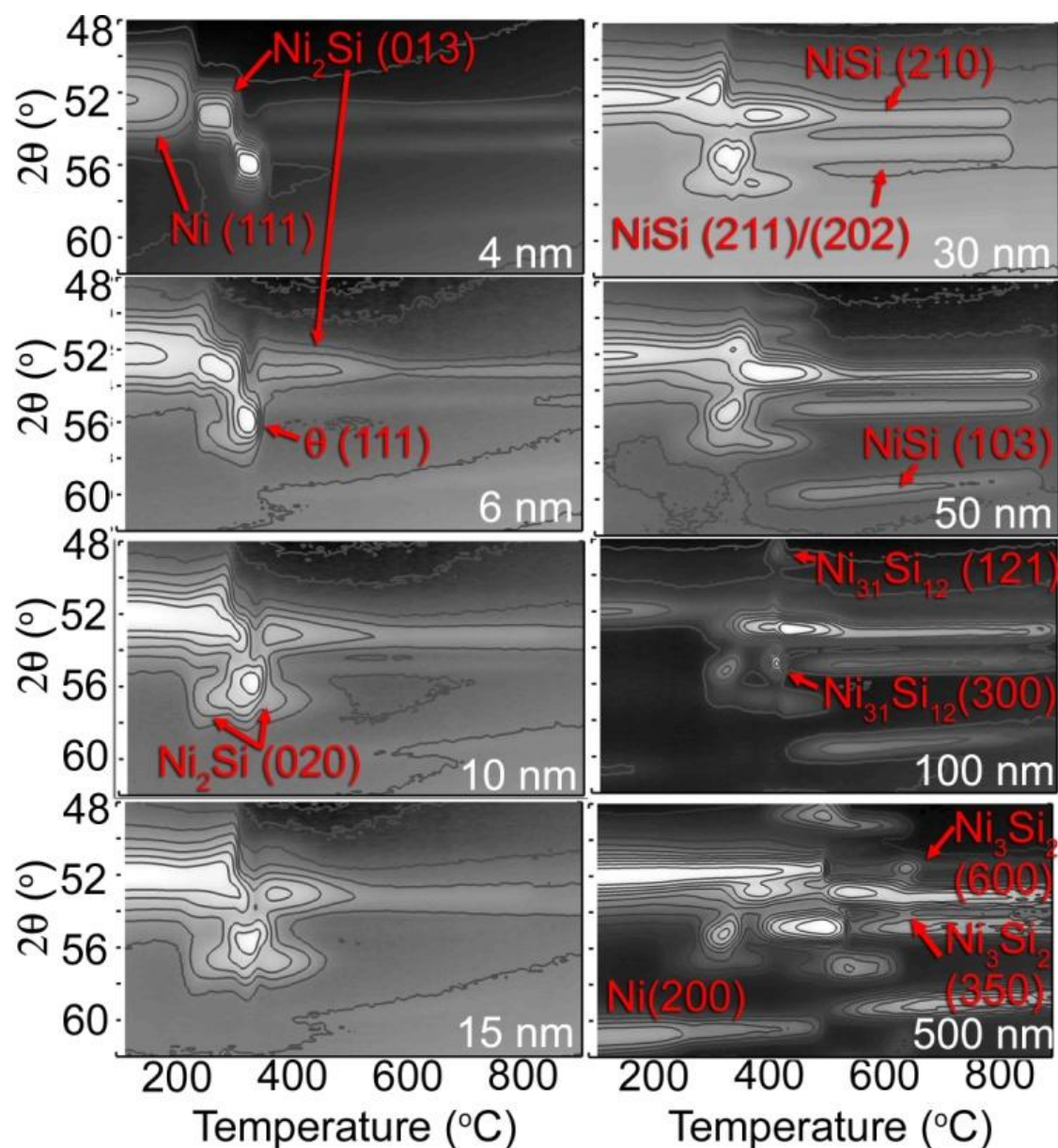


Figure 0.9: Intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction (2θ , $\lambda=1.797 \text{ \AA}$) et de la température lors de rampes en température à $3 \text{ }^\circ\text{C/s}$ de Ni déposé sur Si(001) pour des épaisseurs de (a) 4 nm, (b) 6 nm, (c) 10 nm, (d) 15 nm, (e) 30 nm, (f) 50 nm, (g) 100 nm et (h) 500 nm.⁸

Ainsi, nous avons vu que bien que les premières études réalisées lors d'isothermes montrent la formation séquentielle des phases Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 , des travaux récents révèlent de multiples variations à cette séquence. Dans cette thèse nous nous attarderons plus spécifiquement à l'une de ces variations soit la formation de la phase θ que nous observons de manière systématique peu importe le profil thermique des recuits utilisés. Nous expliquerons sa formation par des arguments cinétiques et thermodynamiques.

2.4.2 La texture de siliciures de Ni

On peut identifier un bon nombre d'études portant sur la texture du NiSi .^{9,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66} Toutefois, peu d'articles traitent de la texture des phases présentes avant la formation de NiSi .^{67,68} Nous n'avons pas trouvé de références portant spécifiquement sur l'impact de la texture des phases riches en Ni sur la cinétique de réaction, le problème que nous avons abordé au cours de ce doctorat. Dans cette section nous couvrirons donc principalement les résultats des articles traitant de la texture de NiSi .

La texture du NiSi a été mesurée en détail au moyen de figures de pôle par Detavernier et al.⁹ qui ont observé un type de texture non identifié jusqu'alors, l'axiotaxie. Pour NiSi sur substrat de Si(001) (Figure 0.9) la texture axiotaxiale observée correspond à l'alignement des plans $\{202\}$ ou $\{211\}$ du NiSi avec les plans $\{220\}$ du substrat de Si. Cette texture se manifeste donc par la présence de cercles autour des directions $\langle 110 \rangle$ du Si. Un alignement périodique selon une seule direction correspondant à l'alignement des plans du substrat et de la couche est alors observé.

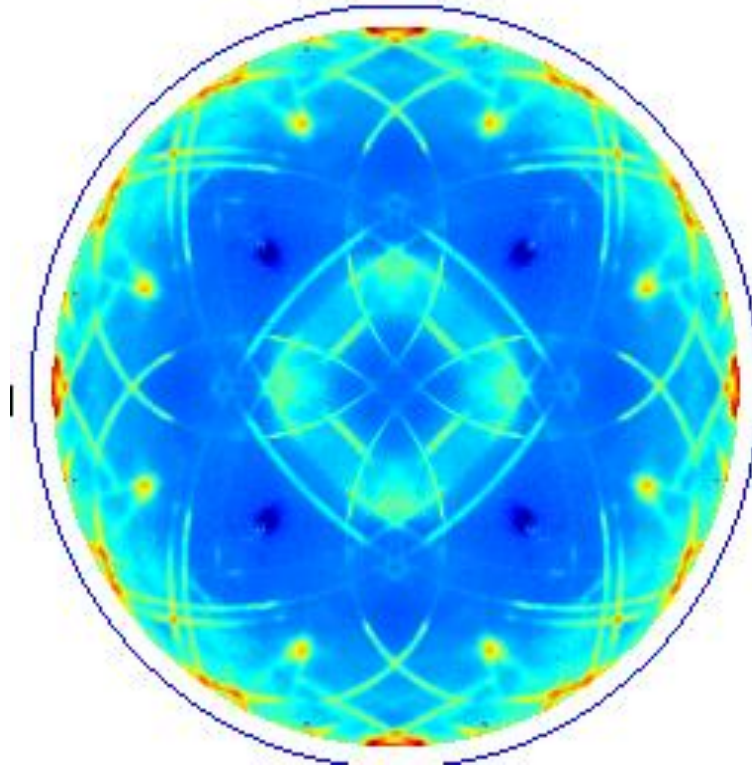


Figure 0.10: Figure de pôle (112) de 22 nm NiSi sur Si(001) formé par le recuit de 10 nm de Ni à 500 °C suivant une rampe à 3 °C/s. Les pics de diffraction provenant du substrat ont été soustraits à l'aide d'un échantillon de référence. Cette figure a été réalisée dans la phase préliminaire de ce doctorat.

Pour que deux familles de plans de deux cristaux différents n'ayant pas la même distance interplan s'alignent à l'interface, il faut que les plans soient inclinés l'un par rapport à l'autre (voir Figure 0.11 (a), pour les plans (103) et (112)). Dans le cas où l'interface n'est pas complètement plane et qu'une courbure est présente comme à la Figure 0.11 (b), l'alignement des plans d'espacements différents n'est pas conservé en tout point de l'interface. Seul les plans ayant la même distance interplan conservent leur alignement peu importe la courbure de l'interface. Lors de la germination d'une nouvelle phase les interfaces sont courbes, les grains axiotaxiaux ont donc une plus faible énergie d'interface et par conséquent une plus grande probabilité de se former. Ce même raisonnement permet de postuler que l'agglomération sera aussi favorisée pour des grains axiotaxiaux comme l'apparition de courbures des interfaces n'entraîne pas une

augmentation de l'énergie d'interface pour la direction dans l'interface où l'alignement de plan est observé.

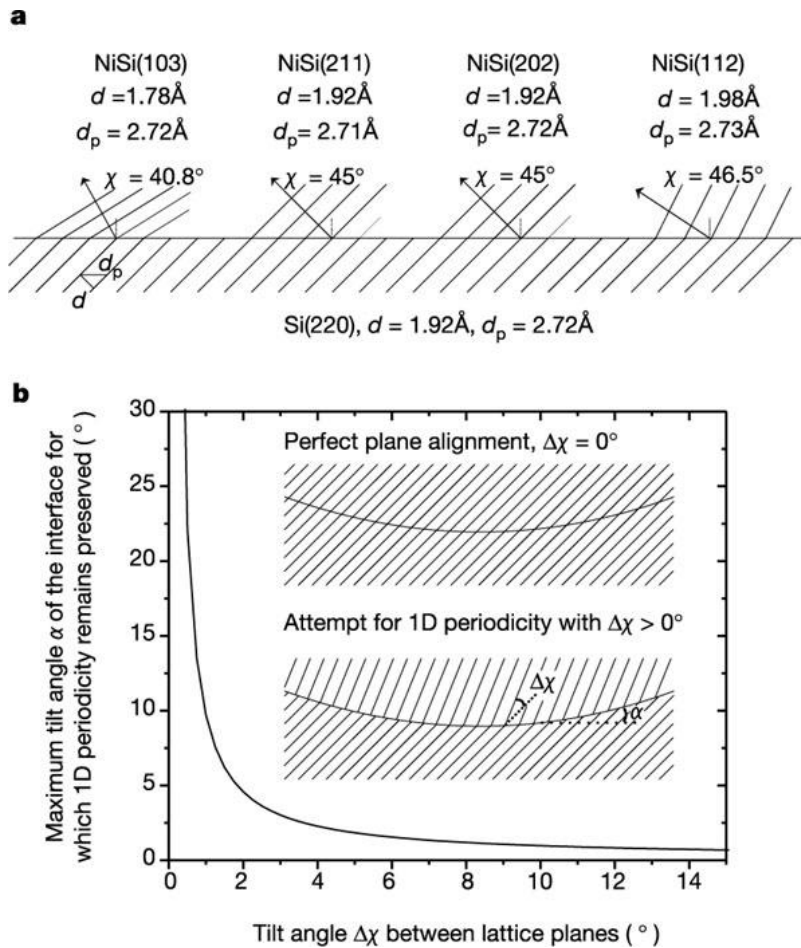


Figure 0.11: a) Une interface périodique en 1D peut être atteinte en compensant la différence d'espacement interplan par une inclinaison ($\Delta\chi$) des plans si les interfaces sont planes. b) Angle maximal (α) entre deux orientations de l'interface pour lequel la variation de d'espacement interplan requis pour conserver un alignement à l'interface est inférieur à 0.5 % $\Delta\chi$.⁹

Comme l'axiotaxie ne dépend pas de l'orientation de l'interface, mais plutôt de l'alignement des plans à travers l'interface, on retrouve une texture équivalente sur substrat de Si orienté (001), (110) ou (111).⁶⁹ C'est à dire que l'on observe la présence de cercles autour de pôles des familles {110} du Si. Contrairement à l'axiotaxie les composantes épitaxiales observées ne sont pas les mêmes pour les différentes orientations du substrat comme l'accord de maille dépend alors non

seulement de l'orientation relative du substrat et de la couche mince mais aussi de l'orientation de l'interface.

Un des problèmes les plus importants associés à l'utilisation du NiSi en microélectronique est l'instabilité morphologique à haute température reliée à l'agglomération de la couche mince ou à la formation de di-siliciure de Ni (NiSi_2). La formation de NiSi_2 est limitée par la germination.⁵ Toutefois, il a été démontré que l'ajout d'éléments d'alliage permet de stabiliser la couche mince de NiSi et de repousser l'agglomération ou la formation de la phase NiSi_2 à plus haute température.^{2,51,52,61} Cette amélioration de la stabilité peut être vue comme le résultat d'une minimisation de l'énergie de surface reliée à la texture ou comme le résultat de l'entropie de mélange qui augmente la barrière à la germination de NiSi_2 .

Les impuretés ajoutées, tel le Pt, peuvent agir comme défaut substitutionnel, et ont pour effet de déformer le paramètre de maille du NiSi. Comme l'espacement interplan est modifié, une inclinaison relative des plans pouvant s'aligner est alors observée et l'intensité de la texture axiotaxiale normalement prescrite en l'absence d'impureté diminue.⁵⁶ La texture qui domine alors est de nature épitaxiale. Comme Detavernier et al.⁵⁶ le mentionnent, une épitaxie devrait résister davantage à l'agglomération qu'une axiotaxie comme cette dernière conserve une plus faible énergie d'interface peu importe l'orientation de l'interface ce qui favorise l'apparition de rugosité menant à l'agglomération.

Toutefois, il ne faut pas négliger l'impact des impuretés sur la variation d'énergie libre menant à la formation d'une phase. En effet, en ajoutant une impureté X qui est stable dans une structure NiSi et non dans une structure de NiSi_2 (ex. : Pt, Pd et Rh), la formation de NiSi_2 est repoussée à plus haute température.²⁰ Dans le cas où un mélange de XSi et NiSi permet une minimisation de l'énergie plus importante qu'un mélange de XSi_2 et NiSi_2 , la formation d'une phase $\text{Ni}_y\text{X}_{1-y}\text{Si}_2$ entraînera une diminution de l'énergie libre plus faible que si aucun élément d'alliage n'était présent. Comme la variation d'énergie libre est plus faible, l'énergie d'activation à la germination est donc plus élevée (voir équation 2.1) et la réaction aura lieu à plus haute température. À l'inverse, l'addition de Co, Fe ou Ru, stable dans la structure NiSi_2 et non dans NiSi, causera une

diminution de la température de germination du NiSi_2 . La variation de l'entropie de mélange explique bien pourquoi la phase NiSi_2 se forme à plus haute température avec l'addition de certains éléments d'alliages, mais elle n'explique pas l'augmentation de stabilité de la couche mince de NiSi face à l'agglomération. Bien que la texture puisse sembler expliquer certains phénomènes, il ne faut toutefois pas négliger les contributions énergétiques provenant d'autres paramètres, telle l'entropie de mélange.

Les articles discutant de la texture de phases riches en Ni mentionnées plus tôt sont basés sur des observations MET et n'ont donc pas une portée statistique importante.^{67,68} Dans la première étude, on mentionne que la texture de Ni_2Si est non aléatoire lorsque formée sur substrat de $\text{Si}(111)$ contrairement au substrat de $\text{Si}(100)$. Dans la deuxième étude on identifie des grains de Ni_2Si fortement déformés que l'on qualifie de « transrotationnels ». Nous n'avons pas observé ce phénomène dans les couches minces que nous avons caractérisées.

À la section 2.2.2.3, nous avons vu que la cinétique des réactions en phases solides pouvait être influencée par la texture des phases présentes. Dans cette section, la texture particulière du NiSi a été décrite ainsi que ses potentiels impacts sur la stabilité des structures formées. Toutefois, nous remarquons que, bien que des évidences expérimentales montrent que les phases se formant avant l'apparition du NiSi sont texturées, aucune étude systématique et détaillée de ces textures n'a été réalisée. Nous étudierons donc comment la texture et la cinétique de réaction s'influencent mutuellement lors de la réaction en portant une attention particulière à la texture des phases se formant avant NiSi .

CHAPITRE 3

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

3.1 Dépôt de couches minces

Les dépôts de couches minces ont été réalisés par pulvérisation magnétron à l'aide d'un système MRC-643. Avant le dépôt, les substrats de Si(001) et Si(111) ont subi une gravure chimique dans une solution d'HF dilué pour enlever l'oxyde natif. Les échantillons sont fixés sur une plaque qui est insérée dans la chambre de dépôt. Le système est évacué pour obtenir un vide de 1×10^{-8} Torr dans la chambre de dépôt. De l'argon haute pureté est réintroduit dans la chambre à concurrence d'une pression de 10 mTorr. La plaque à laquelle sont fixés les échantillons est alors glissée devant une cible rectangulaire de Ni de haute pureté (99.999%) qui est pulvérisée sous des conditions constantes d'excitation plasma. L'épaisseur déposée dépend alors de la vitesse à laquelle la plaque passe devant la cible. Des épaisseurs de 10 ou 30 nm ont été déposées. Les dépôts de 30 nm de Ni sur substrat de Si(001) et Si(111) que nous étudierons plus loin ont eu lieu simultanément, les deux substrats étant fixés à la même plaque. Je remercie Roy A. Carruthers de IBM Research pour la réalisation de ces dépôts.

3.2 Caractérisation et recuit

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées au National Synchrotron Light Source du Brookhaven National Laboratory aux lignes de faisceau X6B, X20C et X20A. Quatre montages différents ont été utilisés. Le premier permet l'acquisition en temps réel de clichés de diffraction et les trois autres permettent l'acquisition de figures de pôles et de cartographie 3D de l'espace réciproque avec différents types de détecteur (point, linéaire et matriciel).

3.2.1 Système de recuit avec caractérisation *in situ*

Le premier montage (voir Figure 0.1) requiert un maximum d'intensité de rayons X incidents pour acquérir une courbe le plus rapidement possible de manière à pouvoir suivre l'évolution des distances interplans pendant un recuit. Le système peut acquérir 10 courbes de diffraction par seconde bien que typiquement, deux courbes de diffraction sont acquises chaque seconde pour une rampe de température de 3 °C/s. Le faisceau de rayons X est filtré et focalisé par un monochromateur multicouches, qui permet d'obtenir un faisceau extrêmement intense sur l'échantillon. Le flux de rayons X se situe entre 8×10^{12} et 3×10^{13} photons/seconde. Par comparaison une anode tournante produit un flux d'environ 10^9 photons/seconde. Toutefois, l'utilisation de ce type de monochromateur diminue la résolution en énergie ($dE/E=0.015$) par rapport à un monochromateur à base de Si(111) ($dE/E=0.0036$) qui permet cependant un flux de rayon X de 5×10^{11} photons/seconde sur la même ligne de faisceau. L'énergie utilisée, 6,9 keV ($\lambda=0,180 \pm 0.002$ nm), est calibrée à partir de la raie d'absorption K du fer.

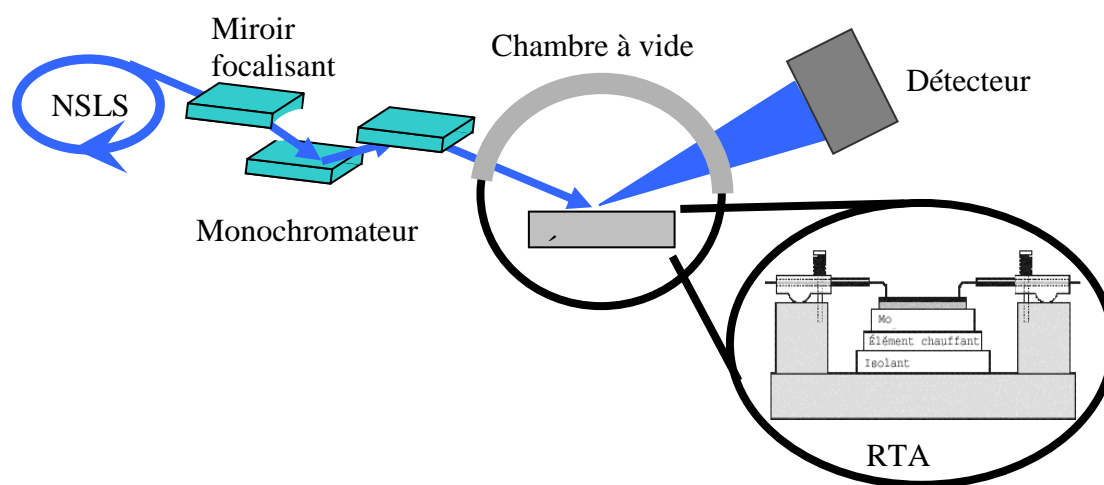


Figure 0.1: Montage utilisé pour la diffraction des rayons X en temps réel

Le signal est acquis grâce à un détecteur linéaire de 1024 pixels. On convertit ces 1024 pixels en angle 2θ . Compte tenu de la taille du détecteur et de la distance entre le détecteur et l'échantillon,

on obtient un cliché de diffraction de 14° d'angle, qui correspond à un scan 2θ pour un angle d'incidence (ω) fixe. La normale des plans sondés correspond à la bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Comme l'angle d'incidence est fixe mais non les angles des faisceaux diffractés, chaque pixel sonde des plans orientés légèrement différemment. Ainsi, ce sont les plans parallèles à la surface à $\pm 3.5^\circ$ qui sont sondés.

Simultanément, on peut effectuer un recuit de l'échantillon. Celui-ci est monté sur un bloc de molybdène, lui-même fixé à un élément chauffant. Le tout est posé sur un isolant électrique en contact avec un bloc de cuivre refroidi à l'eau (voir figure 3.1). Un thermocouple est inséré dans le bloc de molybdène et permet, par le biais d'un système de contrôle de la température, une rétroaction sur la température de l'échantillon. La calibration en température du système est effectuée à l'aide d'eutectiques d'or (363°C), d'aluminium (577°C) et d'argent (835°C) avec le silicium. On évalue l'incertitude sur la température corrigée à $\pm 3^\circ\text{C}$.

Le porte-échantillon est introduit dans une chambre à vide. Avant chaque recuit, un vide de 5×10^{-6} torr est créé préalablement à l'injection d'hélium purifié à l'aide d'une charge de titane chauffée à 800°C . Pendant le recuit, un flux constant d'hélium purifié circule dans la chambre. Le contenu en O_2 , du gaz qui circule lors des recuits est inférieur à 10^{-3} ppm.

Le système étant refroidi par un flot constant d'eau, cette technique a été utilisée pour réaliser des trempes à des points clés des réactions. On peut s'assurer lors des trempes que les pics de diffraction caractéristiques des phases que nous voulons caractériser davantage sont toujours présents durant le refroidissement et ainsi ajuster les températures de trempe au besoin.

3.2.2 Caractérisation intégrale de l'espace réciproque

Comme expliqué précédemment, à l'aide du montage de diffraction rayon-x en temps réel nous avons accès seulement à des plans orientés à $\pm 3.5^\circ$ de l'interface. Les trempes effectuées à l'aide du montage précédent ont donc été caractérisées en utilisant une approche permettant d'acquérir

la diffraction provenant de l'ensemble de l'espace réciproque. Nous détaillons cette technique et les possibilités y étant associées au chapitre suivant comme elle constitue en soit l'une des contributions originales de cette thèse.

3.2.3 Microscopie électronique à transmission

Pour des échantillons sélectionnés, nous avons eu recours à la microscopie électronique en transmission pour confirmer certains phénomènes observés par diffraction des rayons X. Comme cette technique est loin d'être centrale pour cette thèse, nous référons le lecteur intéressé à en connaître davantage au livre de référence suivant.⁷⁰ Nous couvrirons toutefois très brièvement les principes permettant d'obtenir le contraste lors d'une image en fond clair, les images hautes résolutions et une image STEM (microscopie électronique en transmission à balayage) obtenue en contraste Z puisque ces connaissances sont essentielles à l'interprétation des images présentées.

Le contraste obtenu en fond clair est un contraste de diffraction des électrons. Lorsqu'une image en fond clair est réalisée, seuls les électrons ayant une trajectoire parallèle au faisceau transmis sont sélectionnés à l'aide d'un diaphragme situé dans le plan arrière de focalisation. Les électrons ayant diffracté sur des plans cristallins n'ont pas la même trajectoire que le faisceau transmis et sont exclus de l'image. Ainsi, sur l'image, les zones claires correspondent donc aux zones qui ne diffractent pas et les régions foncées aux zones orientées de manière à diffracter. Typiquement l'utilisateur orientera l'échantillon près d'un axe de zone du matériau étudié et se placera dans une condition permettant à un seul type de plan de diffracter. Ainsi seuls les grains ayant cette famille de plans bien alignée pour diffracter seront sombres. Il est aussi possible d'effectuer des images en fond sombre où l'on sélectionne non pas le faisceau transmis mais un faisceau diffracté. Les zones claires des images en fond sombre correspondent alors aux grains diffractant.

Lorsque l'on capte une image en haute résolution, nous n'utilisons pas de diaphragme pour sélectionner une condition de diffraction ou le faisceau transmis, mais seulement pour limiter le signal subissant une aberration intrinsèque aux lentilles. L'expression du contraste est alors plus complexe et fait référence à l'interférence des différents électrons diffractés et transmis ayant

tous des phases différentes. Cette technique permet d'obtenir un contraste permettant de déduire les périodicités des colonnes d'atomes.

Finalement en STEM en mode contraste Z, au lieu de sonder toute la surface en même temps à l'aide d'un même faisceau incident, le faisceau est convergé en une sonde de taille inférieure au nanomètre qui est balayée sur la surface de l'échantillon. On recueille un signal pour chaque position du faisceau à l'aide d'un détecteur annulaire. La position de ce détecteur et les conditions des lentilles projectrices permettent de sonder différentes longueurs de caméra. En changeant les longueurs de caméra, on sonde des faisceaux d'électron diffusés à des angles différents. Typiquement, les faisceaux diffractés caractéristiques des phases seront captés principalement à de faibles angles de façon discontinue (aux angles de Bragg), tandis que la diffusion des électrons due à une interaction inélastique, causée par la collision entre les électrons incidents et les électrons de cœur des atomes du matériau, sera continue en fonction de l'angle et indépendante de l'orientation du matériau. À forts angles, le signal provenant de la diffusion inélastique sera dominant en comparaison des signaux provenant de la diffraction. Cette diffusion inélastique est fortement dépendante des numéros atomiques (Z). Dans ces conditions, on obtient un contraste provenant presque uniquement du numéro atomique (contraste Z). Nous utilisons donc cette technique pour déterminer les compositions relatives de différentes couches minces.

CHAPITRE 4

ARTICLE 1: THREE DIMENSIONAL RECIPROCAL SPACE MEASUREMENT BY X-RAY DIFFRACTION USING LINEAR AND AREA DETECTORS: APPLICATIONS TO TEXTURE AND DEFECTS DETERMINATION IN ORIENTED THIN FILMS AND NANOPRECIPITATES

Dans ce chapitre, nous introduirons l'approche expérimentale qui a été développée au cours de cette thèse pour caractériser l'ensemble de l'espace réciproque en utilisant la diffraction des rayons X. Nous présenterons tous d'abord la procédure, les stratégies de mesure et un logiciel permettant le traitement des données brutes ainsi que l'analyse des résultats. Nous illustrerons les possibilités offertes par cette approche, à travers plusieurs exemples. Premièrement nous caractériserons la diffusion thermique des rayons X d'un substrat de Si. Deuxièmement, une analyse détaillée des phases présentes dans des matériaux sous forme de couche minces sera présentée. Finalement, nous décrirons les signaux relevés lorsque des défauts plans sont présents dans le matériau. Globalement, nous démontrons que l'acquisition systématique de volumes de l'espace réciproque permet d'observer des phénomènes qui auraient passé inaperçu en utilisant l'approche standard de la diffraction des rayons X. Cette approche, que nous présentons dans ce chapitre, sera au cœur des résultats présentés dans les chapitres subséquents.

Ce manuscrit a été soumis à la revue Journal of Applied Crystallography

Three dimensional reciprocal space measurement by x-ray diffraction using linear and area detectors: Applications to texture and defects determination in oriented thin films and nanoprecipitates

S. Gaudet,¹ K. De Keyser,² S. Lambert-Milot,¹ J. Jordan-Sweet,³ C. Detavernier,² C. Lavoie,³ and P. Desjardins¹

¹ *Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada*

² *Department of Solid State Physics, Ghent University, Ghent, Belgium*

³ *IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY 10598, USA*

L'auteur principal a initié le projet, développé la technique expérimentale, les programmes d'analyse et les programmes de traitement des données brutes pour le détecteur matriciel, planifié, réalisé et analysé les expériences sur les siliciures, aidé le travail de Samuel Lambert-Milôt sur les précipités magnétiques de MnP dans une matrice de GaP et écrit le manuscrit. Koen De Keyser a développé les programmes de traitement des données brutes pour le détecteur linéaire. Samuel Lambert-Milôt a analysé les résultats et réalisé les expériences portant sur les précipités magnétiques de MnP. Jean Jordan-Sweet a modifié la ligne de faisceau X20A au National Synchrotron Light Source du Brookhaven National Laboratory en vue de l'utilisation du détecteur linéaire. Christophe Detavernier a supporté Koen De Keyser dans ses travaux. Patrick Desjardins et Christian Lavoie ont supporté les travaux de Simon Gaudet et ont contribué de façon notable à l'amélioration de la qualité du manuscrit.

Abstract

We present a method for the fast and efficient measurement of volumes of reciprocal space by x-ray diffraction using linear and area detectors. We first explain the detailed procedures and scan strategies required for transforming raw scattering data into three-dimensional maps of reciprocal space, and we present a complete open-source software package for advanced data processing, analysis, and visualization. Several case studies, chosen to highlight the overall capabilities of the technique, are then introduced. First, thermal diffuse scattering from a monocrystalline Si substrate is characterized by the presence of lines linking diffraction peaks in reciprocal space. Second, a detailed investigation of texture in multiphase thin layers permits us to reveal the unambiguous presence of fiber, axiotaxial, and epitaxial components in oriented films. The visualization of a significant fraction of reciprocal space has allowed us to identify an unexpected metastable phase which could not be deduced from measurements carried out in the Bragg-Brentano geometry. The technique is then used to study planar defects in nickel silicides formed by solid-state reactions and micro twins in a GaP matrix containing coherent MnP precipitates. Overall, we show that the systematic acquisition of significant volumes of reciprocal space permits us to observe behavior that might otherwise remain undetected when the analysis is restricted to typical measurement scans.

Résumé

Une approche pour la mesure rapide et efficace de l'espace réciproque par diffraction des rayons X utilisant des détecteurs linéaires et matriciels est présentée. Nous expliquons d'abord la procédure détaillée et les stratégies de balayage permettant d'obtenir des cartes en trois dimensions de l'espace réciproque, et nous présentons un ensemble complet de logiciels « open source » permettant le traitement des données brutes, ainsi que l'analyse et la visualisation des résultats. Plusieurs études de cas choisies afin de mettre en évidence les capacités globales de la technique, sont alors introduites. Tout d'abord, la diffusion thermique des rayons X à partir d'un substrat monocristallin de Si est caractérisée par la présence de lignes reliant les pics de diffraction dans l'espace réciproque. Deuxièmement, une étude détaillée de la texture dans des couches minces contenant plusieurs phases permet de révéler la présence de textures de fibre, axiotaxiales, et épitaxiales sans ambiguïté. La visualisation de volumes de l'espace réciproque

nous a ainsi permis d'identifier une phase métastable inattendue qui n'avait pas pu être déduite à partir de mesures effectuées dans la géométrie Bragg-Brentano. Troisièmement, les signaux provenant de défauts présents dans des systèmes de matériaux en couches minces sont étudiés. Des défauts plans sont identifiés dans des échantillons de siliciures de nickel. Des macles de la matrice de GaP matrice contenant des précipités MnP cohérente sont aussi observées. Dans l'ensemble, nous montrons que l'acquisition systématique de volumes significatifs de l'espace réciproque permet d'observer des phénomènes qui pourraient autrement passer inaperçus lorsque l'analyse est restreinte à des mesures typiques de diffraction rayon X.

4.1 Introduction

X-ray diffraction techniques, such as powder diffraction,^{71,72,73} high-resolution reciprocal space map,⁷¹ and pole figure measurements^{71,74,75} are used extensively to characterize thin films. Each of these techniques focuses on certain regions of the reciprocal space with different levels of precision. In principle, the use of an area detector could permit to acquire the entire reciprocal space under the appropriate scan conditions. Nevertheless, most of the current approaches to data analysis fail to exploit all the available information and do not display all of reciprocal space. For example, some authors have collected data from an area detector to measure specific pole figures and to recreate orientation distribution functions very efficiently and accurately.^{72,74,75} Although this technique is best for the quantitative analysis of known phases, one might easily overlook the presence of other phases whose lattice spacings differ from those corresponding to preselected peaks.

Here, we present a method and offer access to software developed to characterize and display volumes of reciprocal space. The proposed technique has the advantage of acquiring a very significant fraction of reciprocal space in a single or few measurements. Consequently, it is not necessary to decide beforehand which diffraction peaks to measure. The user can use the suggested post-processing tools to identify phases, texture, stresses, and defects in samples of initially unknown composition. Using carefully selected case studies, we present appropriate data visualization techniques for each type of investigation. For instance, we show how to best identify a textured metastable phase or precipitates in an oriented matrix, and how to determine relative stresses and planar defects. All software (including the source code and a user manual) developed for data processing, analysis and visualization is freely available under a GNU General Public License v3 at <http://code.google.com/p/xrd-texture>.

4.2 Three-dimensional (3D) representation of the reciprocal space of thin films

X-ray-diffraction enables us to measure full volumes of reciprocal space of a sample, whether a single crystal, a large number of grains of the same material, or even a mixture of different phases. Each grain can be associated with a reciprocal space representation as shown, for example, in Fig. 4.1(a) for a Ni crystal. The reciprocal-space image of a sample is the overlap of the reciprocal lattices of the individual grains. Thus, the reciprocal image depends, in the case of polycrystalline materials, on texture – that is the orientation of all grains in the sample.

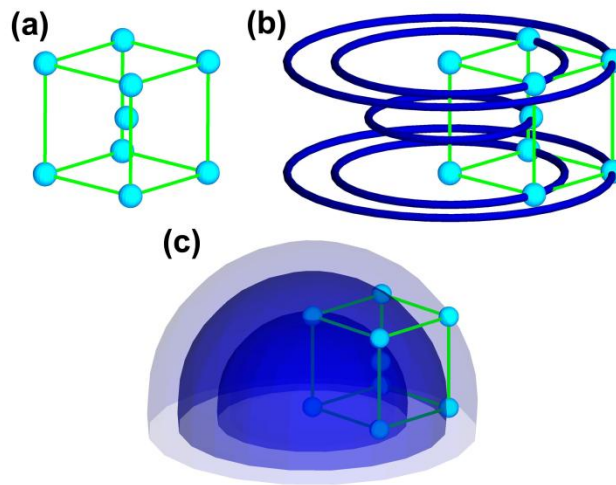


Figure 4.1: Schematic representation of the reciprocal space of a face-centered crystal (such as Ni) for (a) an epitaxial texture, (b) a fiber texture, and (c) a randomly oriented film.

Four types of texture components are usually considered in the thin film literature: (i) random texture, where the grains have no preferential orientation; (ii) fiber texture, for which one of the crystallographic axis of the film is parallel to the substrate normal while there is a rotational degree of freedom around the fiber axis; (iii) epitaxial alignment, when an in-plane film alignment fixes all three axes with respect to the substrate, and (iv) axiotaxy, a type of texture characterized by the alignment of planes in the film and substrate which share the same interplanar spacing.⁹ This preferred alignment of planes at the interface manifests itself as a fiber

texture lying off-normal to the sample surface, with the fiber axis perpendicular to the planes aligned at the interface.

For an epitaxial texture, all grains have the same orientation; consequently, the reciprocal image is also a single lattice as shown in Fig. 4.1(a). In the case of a fiber texture, the rotational degree of freedom around the fiber axis leads to a reciprocal image composed of rings centered on this axis, as represented in Fig. 4.1(b). For a random texture, all grain orientations are equally probable; the reciprocal image is thus a series of concentric shells centered on the origin of reciprocal space (Fig. 4.1(c)). Axiotaxy will appear in reciprocal space as an off-normal fiber texture. As a final point, it should be understood that these four texture types can appear in a film of single or mixed phases. In a sample with mixed phases, each phase may be represented by more than one texture component and the final reciprocal image is the sum of the reciprocal images of each of the phases.

4.3 Experimental setup and measurement strategies

4.3.1 Experimental setup

The methods presented in this article are generic and could be used with virtually any diffraction setup fitted with a four-circle goniometer. Nevertheless, in order to show the capabilities of the technique for characterizing features in very thin films, the data for the examples presented in section 4 were acquired using synchrotron radiation. X-ray diffraction measurements were carried out at the NSLS X20A and X6B beamlines. The sample was mounted on a four-circle diffractometer such as that represented schematically in Fig. 4.2(a). Following the usual conventions, ω represents the angle of incidence whereas 2θ is the angle between the incident beam and the center position of the detector. The azimuthal ϕ and inclination χ angles are also defined in Fig. 4.2(a). We identify φ and ψ as the azimuthal and elevation angles, respectively, with respect to the sample normal in the sample referential (Fig. 4.2(b)). These angles will be of great use when processing data acquired using linear and area detectors, as will be described later.

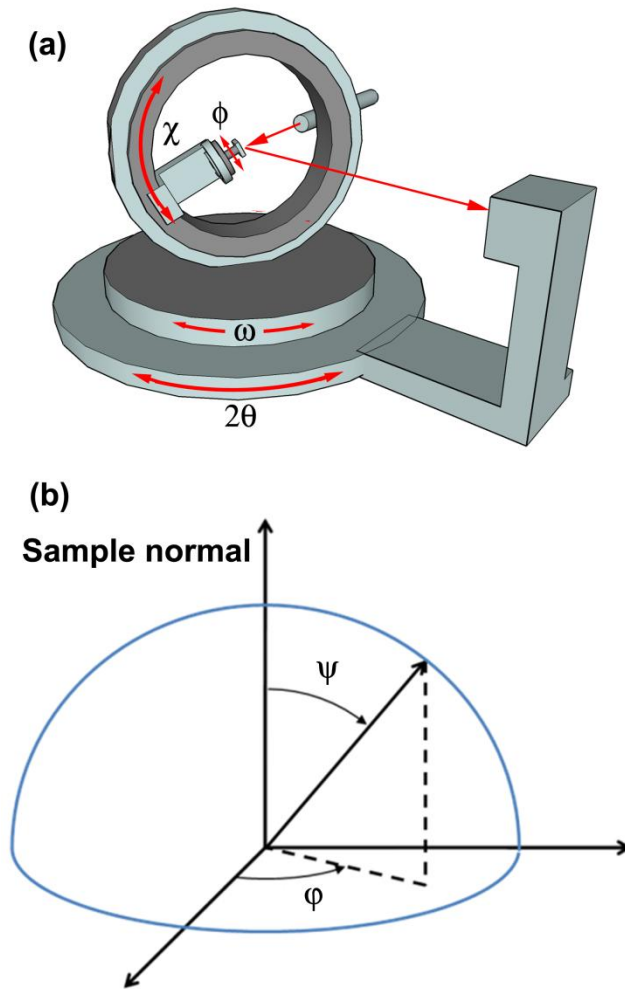


Figure 4.2: (a) Schematic of a four circle diffractometer and definitions of the χ , ω , 2θ and ϕ angles. The ϕ and ψ angles are defined in the sample referential in (b).

Si (111) monochromators were used to select the energy of the photon beam ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ with $\Delta E/E = 0.4\%$ on X20A and $\lambda = 1.050 \text{ \AA}$ with $\Delta E/E \sim 0.02\%$ on X6B). A linear detector (8 cm Si strip detector, NSLS, 640 pixels) was used on beamline X20A. The linear detector, positioned at 10 cm from the sample, covered a 2θ angle of 42° . The X6B beamline was fitted with a Princeton area detector (2084 pixels \times 2084 pixels) positioned at 16 cm from the sample, corresponding to an acceptance angle of 15° in 2θ . As described below, the use of these linear and area detectors permits the fast and efficient measurement of the complete reciprocal space whereas advanced

post-processing and visualization tools enable us to characterize important microstructural features.

The resolution used to map the reciprocal space is quite inferior to high resolution reciprocal space mapping but covers a much larger volume. Typically, steps in ϕ and χ used are of the order of 1° and the resolution of the detector in 2θ of 0.05° for 3D reciprocal space mapping while for high resolution mapping the ω angle (equivalent to varying χ) is scanned with steps smaller than 0.0005° and 2θ with steps smaller than 0.001° .

4.3.2 Measuring reciprocal space

A schematic representation of the reciprocal space accessible during x-ray scattering measurements is shown in Fig. 4.3. Considering an incident vector beam (\mathbf{S}_0) at an angle ω from the sample surface and a diffracted beam (\mathbf{S}_1) at an angle 2θ , the diffraction vector $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0$.ⁱⁱⁱ

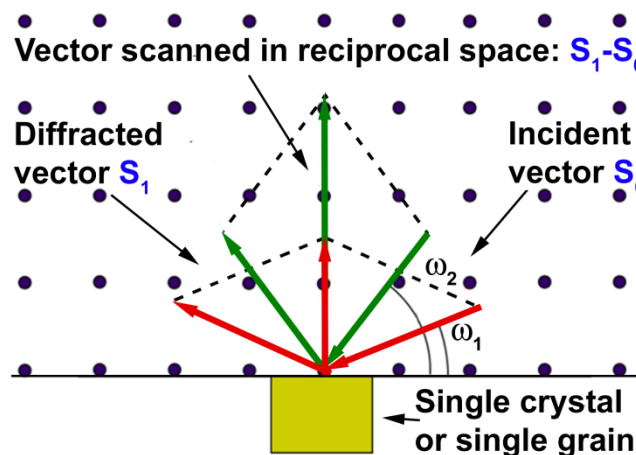


Figure 4.3: Schematic representation of the diffraction process in reciprocal space for a single crystal (or of a single grain). For the most common configuration involving an incident beam (\mathbf{S}_0)

ⁱⁱⁱ The Ewald sphere could also be used to visualize how the incident and diffracted vectors (two radius of the sphere) are related to the scattering vector. The main advantage of using the Ewald sphere is that it allows to determine all features that can be characterized with a given incident angle.

at an angle θ from the sample surface and a diffracted beam (S_1) at 2θ , a symmetrical θ – 2θ scan corresponds to scanning the reciprocal space along a direction that intersects the origin of the reciprocal lattice.

4.3.2.1 ω - 2θ scan

The most common x-ray diffraction measurement is the ω - 2θ scan in the Bragg-Brentano geometry where $\omega = 2\theta/2 = \theta_B$ and θ_B is the Bragg diffraction angle. The ω - 2θ scan corresponds to scanning reciprocal space along a direction that intersects the origin of reciprocal space, the diffracting planes being parallel to the bisector of the incident and diffracted beams (Fig. 4.3). Indeed, as pictured in Fig. 4.3, changing simultaneously ω and 2θ ($\omega = \theta$) results in varying the length of the diffraction vector S but not its orientation. According to Bragg's law:

$$|S| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d} \quad (4.1)$$

where λ is the wavelength and d the associated interplanar spacing.

Since the portion of reciprocal space scanned by such a measurement is a narrow straight line, one is assured to measure a phase present in a sample only for a randomly textured material. Indeed, such a scan will intersect all reciprocal lattice features only if they consist of concentric shells (Fig. 4.1(c)). For a single crystal, a strongly oriented sample, or a material composed of a very limited number of grains, it is possible that no diffracting planes are oriented such as the diffracting vectors specified by the scan coincide with any of the reciprocal space point of the sample (corresponding to periodicity in the crystal). In these cases, Bragg-Brentano measurements will not reveal diffracted features that may be essential for phase identification.

4.3.2.2 Pole figures

A pole figure is an orientation map for planes having a specific d -spacing. Any particular point in a pole figure represents a specific orientation of the planes probed. The measurement of a high intensity on such a given orientation suggests that a larger volume of grains are oriented in this

manner. In general, pole figures are measured for determining the orientations of grain from a *known* phase, that is, a phase for which d-spacings are already known. In these conditions, pole figures can be readily acquired with a point detector by fixing the incident ($\omega = \theta_B$) and diffracted (2θ) angles to select the diffraction vector length for the appropriate d-spacing, and by changing the azimuth ϕ (from 0 to 360°) and inclination χ (from 0 to 90°) angles of the sample to cover all orientations (see Fig. 4.2(a)).

If the incident angle ω is equal to θ_B , the positions of the motors ϕ and χ correspond directly to the angles ψ and φ defined in the sample referential as, respectively, the angle between the surface normal and a specific orientation, and the angle of rotation of that orientation around the surface normal (Fig. 4.2(b)). For an incidence angle ω that differs from θ_B , the scattering vector is tilted away from the surface normal. No χ rotation can therefore allow the scattering vector to become perpendicular to the surface, thus leaving a hole in the center of the pole figure. Taking the measurement geometry into account, it is then possible to deduce the ψ and φ angles as will be described below when discussing the processing of data acquired using linear- and area-detectors.

Fig. 4.4(a) presents a schematic pole figure from a Ni single crystal with a constant $\Delta\psi$ projection^{iv} whereas the surface measured by this pole figure in the three-dimensional reciprocal space is illustrated in Fig. 4.4(b). High intensities (illustrated by red dots in Fig. 4.4(a)) are observed on the pole figure when a reciprocal space point intersects a sphere of radius $|\mathbf{S}| = 1/d$ centered on the origin of the reciprocal lattice. For a fiber texture, the intersection of such a sphere with the reciprocal image (Fig. 4.1(b)) produces circles on the pole figure, while a random texture (Fig. 4.1(c)) results in a uniform intensity. The axiotaxial texture yields circles that are centered on the axiotaxial rotation axis.

^{iv} For the constant $\Delta\psi$ projection, the angle between the surface normal and a plane can be directly measured as the radius on the pole figure.

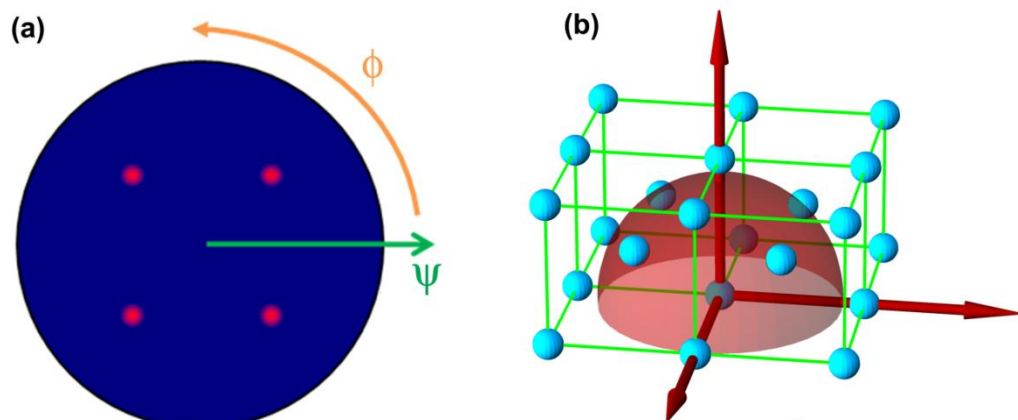


Figure 4.4: (a) Schematic representation of a Ni single crystal pole figure at $d = 2.03 \text{ \AA}$. (b) Reciprocal space representation of the Ni reciprocal lattice and pole figure (red half sphere) in three dimensions.

4.3.2.3 Measurement of the complete reciprocal space in three dimensions

The measurement of significant three-dimensional portions of reciprocal space using a point detector is very time consuming. Installing a linear or an area detector on a four-circle goniometer accelerates the data acquisition process. Nevertheless, the conversion of the raw data to meaningful reciprocal space information requires a careful analysis of the instrument geometry and the development of post-processing tools. We begin this subsection by describing data acquisition using these two types of detectors. We then summarize the different representations used for displaying three-dimensional objects. Examples are provided in Section 4.

4.3.2.3.1 Linear detector

Our objective is to acquire a complete set of pole figures in the most efficient manner. For a fixed position of the goniometer, each pixel of the linear detector will correspond to a different 2θ angle, and thus a different d -spacing value (Fig. 4.5 b). Carrying out the typical pole-figure measurement – that is varying the sample orientation by scanning the ϕ and χ angles while maintaining the detector in the same position – results in acquiring *in parallel* a series of pole

figures, the data from each pixel producing a pole figure for a different d-spacing value.⁷⁶ In reciprocal space, these pole figures are adjacent concentric shells.

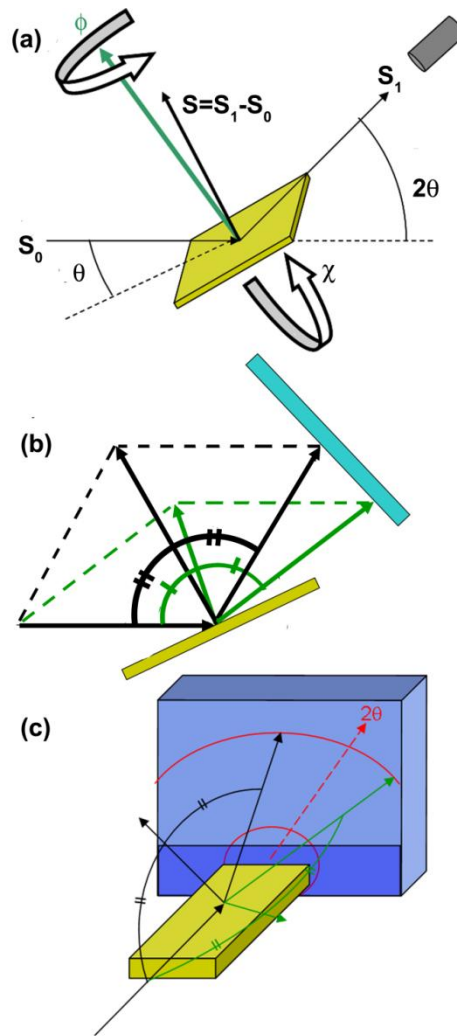


Figure 4.5: Schematics of the setups required to acquire pole figures using (a) a point detector, (b) a linear detector, and (c) an area detector.

The orientation of the diffraction vector S being different for every pixel (Fig. 4.5(b)), a correction to the χ and ϕ motor angles must be applied for each pixel in order to obtain the ψ and φ angles in the sample referential (see Appendix 1 for details).

The pole figure corresponding to the situation where the 2θ angle is twice that of ω is equivalent to the point detector measurement in the optimal geometry described earlier ($\psi = \chi$ and $\phi = \phi_0$). A circular region at the center of all other pole figures will not be measured during this scan corresponding to the ω misalignment ($2\theta/2 - \omega$). The χ axis of rotation is perpendicular to the ω axis and cannot therefore reduce the ω “misalignment”. Partial scans with different incident angles ω are thus needed to complete the acquisition of the reciprocal space.

4.3.2.3.2 *Area detector*

While similar in many ways, the use of an area detector bears a fundamental difference in that many of the detector’s pixels contribute to the same pole figure. Indeed, all pixels for which the diffracted beam makes the same 2θ angle with the incident beam will contribute to the same pole figure. As seen in Fig. 4.5(c), these pixels follow an arc on the detector. While the diffraction vectors are constant in length, their orientations will vary as a function of pixel position along the arc. One must therefore calculate the orientation of the diffraction vector for each pixel and determine its corresponding orientation in the sample referential as a function of the sample orientation. The detailed calculations, presented in Appendix 1, are the mathematical foundations of the RESPAD software available at <http://code.google.com/p/xrd-texture>. This software transfers the intensity measured on each pixel of the detector into a structure that allows plotting any pole figure in fraction of a second, and any cut of reciprocal space in seconds using a standard laptop computer.

Each image acquired by the area detector corresponds to a surface in reciprocal space. The intersection of this reciprocal space surface with a given sphere (representing a pole figure) is a curved line. The specific orientation of this line depends on both the difference between the $2\theta/2$ and ω angles, as well as on the ϕ and χ angles (see Appendix 1). Complete pole figures can thus be acquired by scanning the ϕ and ω motors. A ϕ scan will rotate the line around the center of the pole figure (Fig. 4.6(a)) whereas an ω scan will cause a displacement in the direction perpendicular to the χ angle (Fig. 4.6(b)). As discussed for the case of the linear detector, the ϕ -

scan will leave a hole in the center of all pole figures except when $2\theta = 2\omega$. A single ω -scan will permit to acquire the missing information.

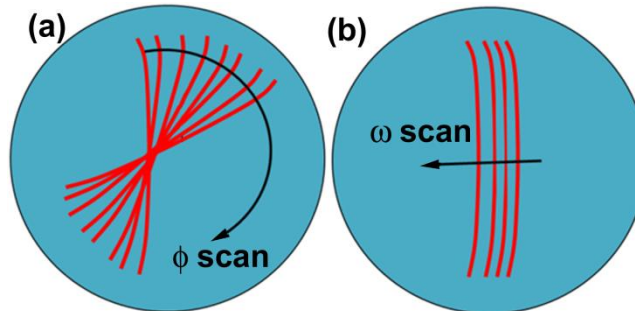


Figure 4.6: Scan strategies to acquire pole figures using an area detector by exploiting (a) ϕ scans and (b) ω scans.

Depending of the incident energy used and the dimensions of the area-detector, multiple ϕ -scans may be needed to map the entire reciprocal space. When the 2θ arc on the detector does not cover the relevant 90° range, various ϕ -scans at different χ angles will enable one to acquire all essential scattering data. We also note that, depending on the incident angle ω and detector position, part of the detector may be shadowed by the sample. This shadowing is represented by a dark blue rectangle in Fig. 4.5(c) since the diffracted beam passing through the sample is very weak.

4.3.3 Representation and analysis of the three-dimensional reciprocal space maps

The entire reciprocal lattice can be represented as a three-dimensional object where the opacity of the volume locally depends of the diffracted intensity. Although this representation is useful for a quick overall visualization, it is usually more effective to consider a variety of simpler plots, especially when carrying out quantitative analyses.

As part of the data analysis package available at <http://code.google.com/p/xrd-texture>, we have developed the FEP3D graphical user interface for the display of reciprocal space data. A 3D representation capability is provided but, given the limited possibilities of carrying out quantitative analyses using this presentation method, we have not deemed necessary to invest in the optimization of the code to take advantage of graphics card capabilities. Indeed, it is in most cases considerably more efficient to present the data using a variety of slices of reciprocal space and to show the results as 2D objects – or videos of 2D objects – where the collected intensity is displayed as a color scale. This approach allows for a more detailed analysis and visualization of the results.

For an overview of the measurement, a video of pole figures starting from the center of reciprocal space going outwards is an efficient representation. All features characterized by any orientation and any d-spacing will be displayed using this approach. The FEP3D software also allows recreating line scans (such as ω -2 θ or ψ scans) as well 2D reciprocal space maps (equivalent to high-resolution XRD maps) in any direction. Specific projections of reciprocal space, designed to reveal particular features such as strains and microtwins will be demonstrated in Section 4. Finally, the software includes texture fitting capabilities applicable for any crystal structure and texture type (epitaxial, fiber, axiotaxial).

4.4 Results

Several case studies, chosen to highlight the overall capabilities of the experimental approach described above, are presented in this section. First, we show that thermal diffuse scattering from a monocrystalline Si wafer is characterized by the presence of well defined intensity regions linking diffraction peaks in reciprocal space. Second, through a detailed investigation of texture in multiphase thin layers, we highlight the unambiguous presence of fiber, axiotaxial, and epitaxial components in extremely oriented films. Third, we analyze crystal defects in thin films.

4.4.1 Si: The impact of phonon dispersion in the substrate on the diffracted background

This first example focuses on a detailed analysis of the diffraction features from Si wafers. This measurement is of significant importance because single-crystal materials are commonly used as substrates for thin film reactions. The signal arising from the much thicker substrate will thus be convoluted with that of the thin films. Since the signals originating from nanometer-thick films are weak, any diffraction feature arising from the substrate – even the weakest ones – could affect the interpretation of the data if not properly accounted for. As shown below, the diffracted features from a well known and relatively simple material are much less trivial than one would typically expect.

The reciprocal space for the Si (001) wafer has been acquired with a linear detector at the NSLS X20A beamline using radiation with a wavelength λ of 1.5406 Å. In these measurements, the incidence angle was $\omega = 22.5^\circ$ while 2θ was fixed at 45° . The detector covered a 2θ angle of 32° . We note that, because of the 4-fold symmetry of the diamond structure, it is possible to limit data acquisition to a quadrant in order to reduce the measurement duration. Still, because the measurements do not begin at the same ϕ angle for all pole figures when using linear or area detectors, special care must be taken. Indeed, since the Si(001) surface is characterized by a four-fold axis of rotation along with two sets of mirror planes, (110) and (1-10), we could in principle limit the measurements to a 45° section. This would however lead to a very incomplete data set since only the pole figure that begins and ends on the symmetry axis would be complete; all other pole figures would lack a portion of the information, while also containing redundant data. Therefore, one can invoke only rotational symmetry arguments (as opposed to mirror planes) when determining the most efficient approach for acquiring data.

The diffracted intensities are presented in a first video of pole figures (available online) that shows a continuous array of pole figures with decreasing d-spacing. As the video progresses, we can sequentially identify the Si {111} ($d = 3.14$ Å), {220} ($d = 1.92$ Å), and {311} ($d = 1.64$ Å)

peaks. As shown on Fig. 4.7(a) and in the video, the background intensities observed between those intense peaks are not flat.

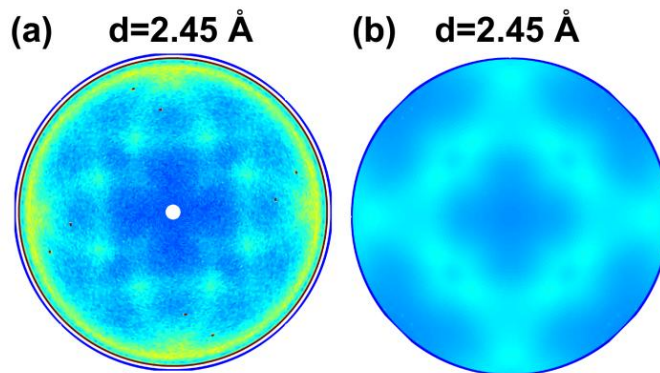


Figure 4.7: (a) Pole figure at $d = 2.45 \text{ \AA}$ extracted from a video of pole figures from a Si(001) wafer. The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d -spacing value. (b) Calculated intensities resulting from thermal diffuse scattering of x-rays by Si(001) at $d = 2.45 \text{ \AA}$.

These background features are the result of x-ray thermal diffusion scattering. Numerous early articles by Debye, Brillouin, Laue, Schrodinger, Waller, Born, Mauguin, Laval and others have been discussed in detail in reviews by Born⁷⁷ and Lonsdale.⁷⁸ These articles describe the interaction of the incoming x-rays with the phonon spectra, leading to a broadening of the diffraction peaks. Because of the limited intensity of x-ray radiation at that time, inelastic neutron scattering experiments became the favored technique for measuring phonon spectra.^{79,80} Recently, the advent of 2nd and 3rd generation synchrotrons combined with the use of area detectors permitted to measure the phonon dispersion curve of Si using a single diffraction image.⁸¹

Our approach aimed at measuring the entire reciprocal space is well suited for investigating thermal scattering from phonons having any \mathbf{q} vector. A detailed procedure to fit the x-ray thermal diffuse scattering is described in detail by Xu and Chiang.⁸² In a first approximation, we can focus on the elastic interactions of x-rays with one phonon. The scattering vector (the difference between the incident and diffused x-ray) therefore corresponds directly to the phonon momentum as described by its reciprocal space vector. The intensity is then given by:⁸²

$$I_1 \propto \frac{\hbar}{2} \sum_j \frac{1}{\omega_{q,j}} \coth\left(\frac{\hbar \omega_{q,j}}{2k_B T}\right) |F_j(\mathbf{q})|^2 \quad (4.2)$$

$$F_j(\mathbf{q}) = \sum_s \frac{f_s}{\sqrt{\mu_s}} \exp(-M_s) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{q,s,j}) \quad (4.3)$$

where j is the phonon branch, $\omega_{q,j}$ is the vibration frequency of the j^{th} phonon mode with a propagation vector equal to the scattering vector \mathbf{q} , f_s is the atomic scattering factor of the s^{th} atom of the unit cell, μ_s is the mass of the atom, M is the Debye-Waller factor, and $\mathbf{e}_{q,s,j}$ is the polarization vector. $\omega_{q,j}$ and $\mathbf{e}_{q,s,j}$ are the eigenvalues and eigenvectors of the dynamical matrix of the material⁸² and correspond to the phonon dispersion curve. In order to describe this matrix, we used a Born-von Karman model taking in account the interaction of the two closest neighboring atoms as described by Patel.⁸³ The definition of the structure factor $F_j(\mathbf{q})$ depends on the definition of the dynamical matrix. Some authors have included the phase factor accounting for the position of the atoms in the unit cells in the definition of the dynamical matrix, while others prefer to consider this effect in the calculation of the structure factor $F_j(\mathbf{q})$.⁸² Here, the phase factor is included in the dynamical matrix and is reflected in the calculated $\mathbf{e}_{q,s,j}$ in equation (4).

We present the result of our calculation in Fig. 4.7(b), at $d = 2.45 \text{ \AA}$, and in a video of pole figures (available online). The agreement between the measured and calculated thermal scattering data is very good for all d values. The use of more sophisticated models using a larger number of neighboring atoms should allow to fully describe the weaker features, as done for 2D image plate measurements.⁸¹

4.4.2 Phase identifications: the formation of Mn_xP_y precipitates in a GaP matrix and the Ni silicide solid state reaction

We have successfully measured and identified highly textured phases that were not identifiable based on θ - 2θ scans alone. First, we characterize highly-oriented MnP and Mn_2P precipitates formed in a GaP matrix during metal-organic vapor phase epitaxy. We then identify the fiber texture of the metastable θ phase that forms during the thermally-induced reaction of a thin Ni film with Si(001).

In this first example, we present the identification of coherent Mn_xP nano-precipitates formed in a GaP matrix during metal organic vapor phase epitaxy. Since the magnetic properties of the MnP precipitates are highly anisotropic, controlling their orientation is critical for spintronics applications. Because the precipitates are preferentially oriented, the samples cannot simply be characterized using traditional θ - 2θ scan, as only planes oriented parallel to the substrate would diffract. Consequently, only a limited number of peaks would be observed (or no peak at all) and their relative intensity would not correspond to the structure factors.

Measuring full volumes of reciprocal space enabled us to identify the nature of the different precipitates and to determine their orientation. In processing the reciprocal space data, one must realize, however, that the signal-to-noise ratio from an oriented precipitate is better when observing directly a series of the pole figures gathered in a video rather than a reconstructed 2θ scan from the summed intensity over all orientations (ψ, ϕ). Indeed, the diffracted intensity arising from an epitaxially oriented phase is concentrated in a small portion of the pole figure, while the noise is uniform. As a consequence, the signal-to-noise ratio is therefore better when focusing on a small volume near peaks of interest rather than summing all data to reconstruct a θ - 2θ scan.

The results of the measurements, realized using the X20A beamline with a linear detector, are presented in a video of pole figures available online with a few of the pole figures highlighted in

Fig. 4.8. The three frames in Fig. 4.8 correspond to the d-spacing values of (a) MnP (200) ($d = 2.63 \text{ \AA}$), (b) MnP (211) ($d = 1.92 \text{ \AA}$), and (c) MnP (111) ($d = 2.47 \text{ \AA}$).

Two types of features can be identified on Fig. 4.8: relatively intense spots corresponding to epitaxially aligned grains and circles centered around $\psi = 90^\circ$ and $\phi = 0, 90, 180$, and 270° characteristic of an axiotaxial texture. The diameter of the circles depends on the angle between the aligned plane at the interface and the diffracting plane. As described in Ref. 9, axiotaxy is characterized by the alignment of planes that share the same interplanar spacing. This preferred alignment of planes across the interface manifests itself as a fiber texture, with the fiber axis being perpendicular to the planes that are aligned at the interface. Because the alignment is the result of a common interplanar spacing *across* the interface (as opposed to a common atomic spacing in the interface plane), axiotaxy can sustain interface roughness. We discuss here an extreme case of interface roughness as nanoclusters are formed. The axiotaxy will produce a periodic alignment at the interface in only one direction. If the grains can be oriented around the axiotaxial fiber so that a periodic alignment exists in the other direction as well, producing an epitaxial interface, we expect more intense, sharp features along the axiotaxial rings. In order to better understand these alignments, we need to determine the exact orientations of the grains.

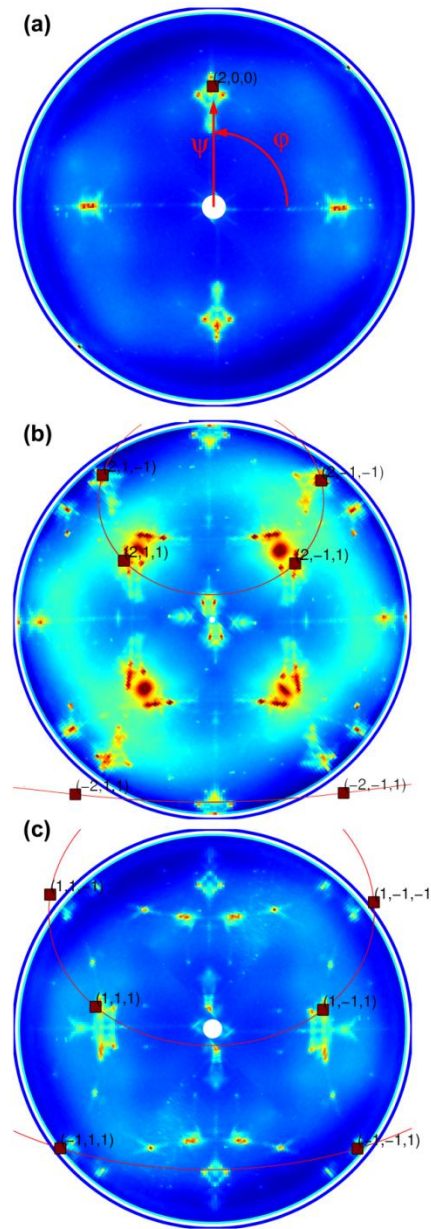


Figure 4.8: Pole figures for three different d-spacings measured from an heterogeneous GaP:MnP sample containing MnP precipitates in a GaP(001) matrix prepared by metal-organic vapor phase epitaxy. The d-spacings are selected to reveal the (a) MnP(200) ($d = 2.63 \text{ \AA}$), (b) MnP(211) ($d = 1.92 \text{ \AA}$), and (c) MnP(111) ($d = 2.47 \text{ \AA}$) planes.

The precise identification of the texture components involves (i) the determination of the d-spacing values for all diffraction peaks and (b) the analysis of the structure geometry in order to

ensure that the angular relationships are respected. The fitting capabilities of the FEP3D software facilitates the analysis by allowing the simultaneous display of the expected diffraction peaks on the various pole figures or on other reciprocal space cuts for specified grain orientations. The objective is to find an orientation or a set of orientations that matches not only the positions of all diffraction peaks but also their expected intensity ratios. The user can specify any crystal structure by defining the atomic position, the nature of the atoms, and the site occupancy. The relative intensities as well as the orientations of the diffraction peaks are calculated from the specified crystal structures using the wavelength-dependent atomic structure factor data available in the International Tables for X-Ray Crystallography.⁸⁴

As an example, the complete procedure used to fit an epitaxial texture is presented in Fig. 4.8. Based on a plausible hypothesis for the nature of the phase (MnP in this case), we select a feature corresponding to a specific (hkl) set (in this example (200)) and we determine the position for all other expected features based on the orientation of this plane and the assumed crystal structure. All rotations applied to the simulated crystal are performed with respect to a plane that is selected during the fitting procedure. By default, this plane is considered to be parallel to the surface. We must first apply a rotation to bring this plane in coincidence with that observed experimentally. The pole figure in Fig. 4.8(a) shows the MnP (200) plane after rotation by ψ and ϕ . This rotation changes the orientation of the entire crystal; therefore, all simulated diffraction features move accordingly. The final degree of freedom in the crystal position consists in a rotation around the selected plane surface normal (ϕ_2). In Fig. 4.8(b), the rotation around the (200) normal corresponds to the motion of the {211} peaks on the corresponding red circles. Those circles are simulated by the FEP3D program. If the peak identification is correct, a judiciously selected value of ϕ_2 must therefore lead to a perfect agreement for all peak positions and intensities. If more than one phase or orientation is present, diffraction peaks may overlap, thereby modifying the observed intensities. In order to facilitate the comparison of the experimental and calculated intensities, the opacity of the square corresponding to each diffraction plane is proportional to its relative intensity; the most intense peaks being opaque and the forbidden peaks completely transparent. The opacity of the square edges corresponds to the square root of the relative intensity and they are therefore always slightly more visible than the center. In Fig. 4.8, this

feature has been turned off and all simulated diffraction peaks are fully opaque in order to have maximum contrast for the purpose of describing the fitting methodology.

It is critically important to insist on the fact that diffraction peaks must fit not one but *all* pole figures self-consistently. The current software can overlay the fitted orientations in a video of pole figures which allows for a rapid evaluation of the quality of the fit over the full reciprocal space. It is also possible to overlay the fit of any crystal orientation on selected reciprocal space cuts. Such examples will be presented later in this article.

A careful analysis of the measured reciprocal space for the sample described in Fig. 4.8 reveals the presence of both MnP and Mn₂P precipitates in a GaP matrix. Similar measurements were used to highlight that the growth temperature and the matrix morphology play a critical role in the orientation selection of the precipitates.⁸⁵

Our second example of phase identification concerns the formation of metal silicides as contact materials in advanced microelectronic circuits. It has been reported in earlier investigations that the thermally-induced solid-state reaction of Ni with Si(001) begins with the formation of the metal-rich Ni₂Si phase followed by the appearance of NiSi. Recent experiments have revealed, however, that a transient phase is present before the formation of NiSi. Because this phase is highly textured, it had been erroneously identified in a number of earlier publications.^{48,49} Using a 3D reciprocal space map, and as described below, we unambiguously identified the transient phase as being the *metastable* hexagonal theta phase of the Ni-Si system.⁸⁶

The sample studied here consists of a 10-nm-thick Ni film deposited on Si (001) implanted with 3×10^{15} F at. cm⁻² at 2 keV and annealed at 345 °C to form a silicide layer. The presence of F was found to enhance the temperature stability range of the transient phase. The mapping of reciprocal space has been carried out using an area detector on the X6B beamline as described in Section 3.1. Since the relevant diffraction peaks fall into a rather large range of d-spacing values (1.8 to 4.0 Å), we have chosen to position the detector relatively close to the sample ($D = 16$ cm) and to use a relatively short wavelength ($\lambda = 1.05$ Å). By positioning the detector at $2\theta = 15^\circ$, all

required data could be acquired in a single scan. In these measurement conditions, the lowest accessible d-spacing value is 1.72 Å.

A subset of the measurements is presented in Fig. 4.9 where four relevant pole figures are selected from a video of 300 pole figures which is available online. Three types of signals are observed. The first one is the very strong diffraction peaks from the thick single crystal substrate. The substrate's signature is accompanied by signals from two other phases, one exhibiting a fiber texture and another one exhibiting in plane alignment to the substrate. In this example, we focus on the analysis and identification of the silicide phase that exhibits a fiber texture.

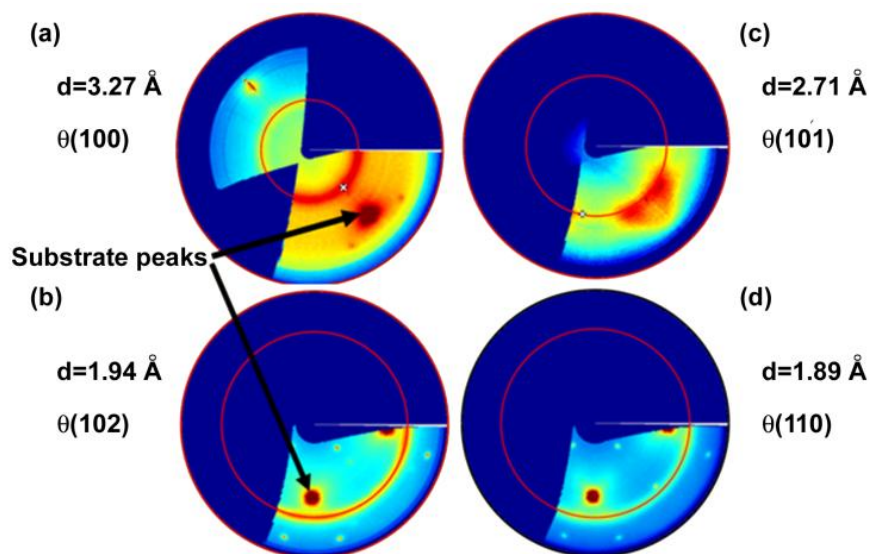


Figure 4.9: Pole figures for four different d-spacings (3.27, 2.71, 1.94, and $1.89 \pm 0.02 \text{ Å}$) measured following the reaction of a 10-nm-thick fluorine-doped Ni film with Si(001) during a thermal ramp at 3°C s^{-1} at a temperature of 345°C . These pole figures are extracted from a video of 300 consecutive pole figures available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in Å).

A key step in the identification of an unknown phase is the determination of the d-spacing values corresponding to the various diffraction peaks. This is clearly not a trivial procedure when dealing with diffraction rings. In order to facilitate this analysis, the software allows for the

definition of a region in a pole figure by selecting two ϕ angles and two ψ angles. A graph of the summed intensity over the specified area as a function of d-spacing values then allows the determination of the diffraction peaks center. In this example, we identified the fiber-textured phase as being the metastable θ phase of the Ni-Si system. This phase is normally stable only above 825 °C, and its composition is between that of Ni_2Si and NiSi .^{86,87,88} Its $\{110\}$ fiber texture was easily identified as only one strong peak at $d = 1.91 \text{ \AA}$ could be observed normal to the surface when performing a standard θ - 2θ measurement (not shown). We verified that all other diffraction rings from this fiber texture are consistent with the current identification. We present in Table I the four main diffracting planes for the θ phase as well as the angle at which a ring should be observed for the $\{110\}$ fiber texture of this hexagonal crystal structure. The pole figures shown in Fig. 4.9 are selected at these four diffracting conditions where diffracting rings are observed. The expected ring positions (simulated red circles) are also highlighted. While located at the right ψ angle, the rings are in fact present at a slightly smaller d-spacing than would normally be expected for this structure. We believe that such variations can be attributed to either composition changes in the θ phase or to the presence of F in the lattice. A comparison of the θ phase dimensions with and without the addition of F may give further insight as to why the presence of fluorine is found to stabilize the θ phase. At present, it is believed that F atoms simply occupy vacancy sites and thus hinder vacancy diffusion in the lattice which in turns delays the NiSi growth.

Tableau 4.1: Fiber texture components for the θ phase of the Ni-Si system (space group:

$\text{P63}/\text{mmc}$, $a = b = 3.8 \text{ \AA}$, $c = 4.9 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$)

Plane	d-spacing (\AA)	χ angle for $\{110\}$ fiber texture ($^\circ$)
$\{110\}$	1.91	0, 60
$\{102\}$	1.96	59, 90

{100}	3.29	30
{101}	2.73	44

In the event that a phase exhibits a fiber texture but that no diffraction intensity is detected for planes that are parallel to the surface, the procedure used to fit epitaxial phases can be used. In this approach, a pole figure with an intense ring is first chosen. Using the fitting option for epitaxial textures, a diffracting plane corresponding to the selected pole figure is first selected and a ψ rotation corresponding to the ring orientation is applied to the simulated diffraction peak. A rotation around the normal to the selected plane (ϕ_2) is then applied until all simulated diffraction peaks on all pole figures fall on the diffraction rings of the fiber texture. The identity of the fiber texture (what plane aligns with the surface) can be determined by simulating all diffraction planes on the same pole figure. This can be performed by changing the integration width in d of the pole figure: choosing a Δd that covers the full section of reciprocal space ensures that all simulated points appear on the same pole figure. It is still possible that the plane parallel to the surface corresponds to a forbidden reflection, in which case the crystal structure can be modified in order to include only one atom per lattice and lead to a display of all simulated crystallographic planes. The plane then located in the center of the pole figure (or the closest one) identifies the fiber texture. The fiber texture fitting procedure can then be performed using this plane.

4.4.3 Identification of planar defects

Planar defects in crystals lead to distinct signatures in reciprocal space which can best be revealed using specific sections as described below. We first discuss a Ni silicide sample formed from the reaction of a 30-nm-thick Ni film, this time on Si(111), after annealing at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ to $390\text{ }^{\circ}\text{C}$. At this point of the reaction, it is expected that Ni_2Si has formed but that the monosilicide NiSi phase has not yet nucleated. The pole figure presented in Fig. 4.10(a) reveals the formation of epitaxial textures. The accompanying video shows that some diffraction peaks appear to move inwards (towards the center of the pole figure) with decreasing d values while others remain fixed. The most intense immobile peaks belong to the substrate whereas the other, weaker,

epitaxial features can be fitted to Ni_2Si with its $\{100\}$ plane parallel to Si $\{111\}$. Two different but very similar domains are present with Ni_2Si ($2\bar{1}1$) either aligned with the Si (220) or rotated 60° around the sample normal with respect to that first orientation. The peaks that shift as a function of d are identified by white arrows in Fig. 4.10 (a).

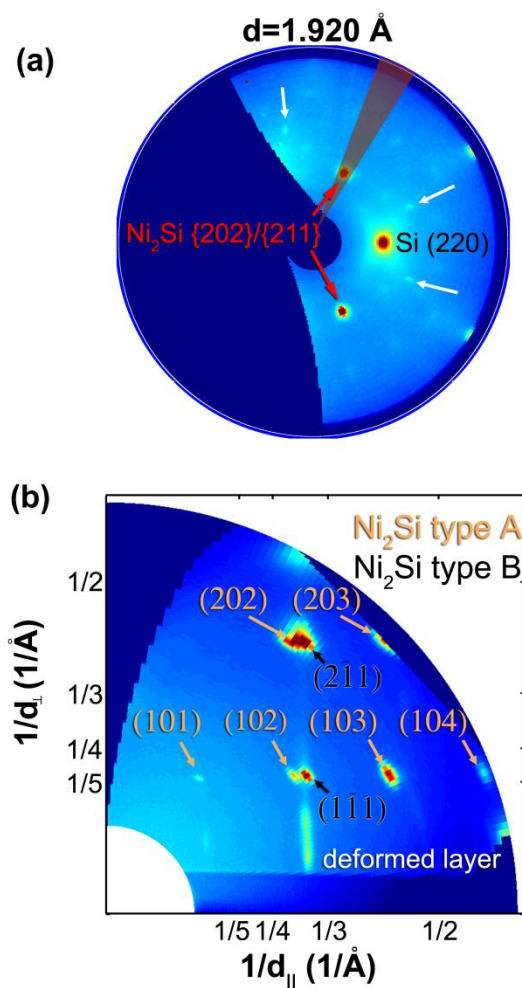


Figure 4.10: (a) Pole figure at $d = 1.92 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick from a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at 3°C s^{-1} at a temperature of 390°C . This pole figure is extracted from a video of 300 consecutive pole figures available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d -spacing value. (b) Reciprocal space representation of the diffracted signal from the sample in (a) summed over ϕ from 55° to 65° .

In order to better visualize the trajectory of the moving peaks in reciprocal space, we selected the angular region ($55 < \phi < 65^\circ$, $0 < \psi < 90^\circ$, for all d values) highlighted in Fig. 4.10(a). The intensity integrated over ϕ is plotted as a function of the reciprocal axes $1/d_\perp$ and $1/d_\parallel$ (corresponding to q_\perp and q_\parallel) in Fig. 4.10(b). The features in Fig. 4.10(b) are elongated along the sample surface normal, which is indicative of non-uniformities in interplanar spacing values along that direction, whereas they remain sharp in the $1/d_\parallel$ direction.

The motion of diffraction features as a function of d values was also observed in GaP:MnP samples as observed in the video accompanying Fig. 4.11. In the present case, however, most of the peaks are shifting towards the GaP $\{111\}$ poles instead of towards the center of the pole figure. As we will show, those peaks – if visualized in 3D in reciprocal space – are in fact streaks perpendicular to GaP $\{111\}$ planes, indicative of the presence of planar defects. Transmission electron microscopy images and selected-area electron diffraction patterns confirm the presence of planar defects and microtwins parallel to the $\{111\}$ and $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ plane families.⁸⁹

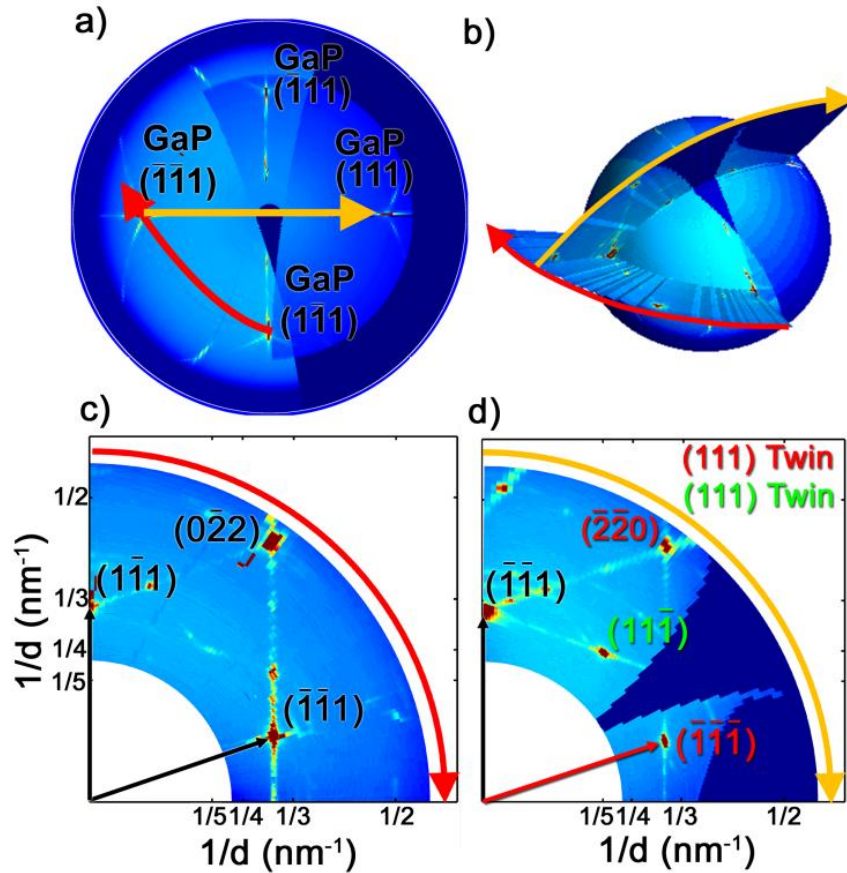


Figure 4.11: (a) Pole figure, for $d = 3.21\text{--}3.28\text{ \AA}$ from a heterogeneous GaP:MnP sample containing MnP precipitates in a GaP (001) matrix prepared by metal-organic vapor phase epitaxy. The red and orange arrows represent cuts of the 3D reciprocal space. The square represents the direction of the two vectors required to define the cut. (b) The spherical representation of the pole figure in (a) along with the two cuts in the 3D reciprocal space. Videos of the pole figure as well as of the 3D representation of the reciprocal space are available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d -spacing value. (c) Reciprocal space cut associated with the red arrow, starting at GaP (111) towards the GaP (111) plane. The black arrows corresponds to the reciprocal space vector of the GaP (111) and GaP (111) planes. (d) Reciprocal space cut associated to the orange arrow, starting at GaP (111) towards the GaP (111) plane. Planes identified in red result from twinning on the GaP (111), while planes identified in green arise from twinning on the GaP (111) plane. The red arrows corresponds to the reciprocal space vector of the twinned GaP (111) planes.

We present in Fig. 4.11(a) a pole figure covering a range in d values from 3.21 to 3.28 Å allowing for the visualization of a portion of the streaks near the GaP {111} orientation. In order to determine the exact orientation of those streaks in reciprocal space, we need to isolate the 2D reciprocal space cut that includes the complete trajectory of the peaks seen in the video. Using the FEP3D program, we select the orientations at the beginning and end of the trajectory on a given pole figure. Those two orientations, together with the origin of reciprocal space, define a plane in reciprocal space. Different orientation trajectories corresponding to the movement of the peaks in the video are plotted as red, and orange lines in Fig. 4.11(a). The lines, plotted over a 90°-long arc, correspond to the intersection of the pole figure with the plane defined earlier. The three-dimensional representation of the selected pole figure and of the two planes are shown in Fig. 4.11(b) whereas 2D representations of the red and orange cuts are pictured in Figs. 11(c-d). In Fig. 11(c), the y-axis direction corresponds to the normal to the GaP(1 $\bar{1}$ 1) planes while, for Fig. 4.11(d), it corresponds to the normal to GaP($\bar{1}$ 11) planes. The x-axis simply corresponds to a direction normal to the y-axis which belongs to the selected cut in reciprocal space.

Fig. 4.11(c) reveals the presence of three strong substrate peaks linked by streaks that are parallel to the normals of (1 $\bar{1}$ 1) or ($\bar{1}$ 11) GaP planes. These streaks originate from the presence of planar twin-planes which break the lattice periodicity and relax the diffraction conditions in the direction perpendicular to the defect plane. The reciprocal lattice cut in Fig. 4.11(d), going from the ($\bar{1}$ 11) plane towards (111), reveals the presence of defect-free GaP matrix signals (in black) as well as additional spots caused by twinning on ($\bar{1}$ 11) (red) and (111) (green) planes. As mentioned above, twinning produces streaks (resulting from the lack of periodicity at the interface) as well as additional diffraction peaks (arising from the volumes grown above the defects) in reciprocal space. The streak between the twinned ($\bar{1}$ 11) and ($\bar{2}$ 20) peaks in Fig. 4.11(d) can be explained by twins on ($\bar{1}$ 11) planes while that between ($\bar{1}$ 11) and (11 $\bar{1}$) is caused by twins on (111) planes. The streak that appears between the ($\bar{1}$ 11) and the twinned ($\bar{2}$ 20) planes can, however, only be explained by the presence of a second set of twins on the ($\bar{1}$ 11) planes of grains already twinned on the ($\bar{1}$ 11) planes. Those second sets of twins are observed only for domains growing above a (111) or ($\bar{1}$ 11) twin, and not those growing above ($\bar{1}$ 11) or (1 $\bar{1}$ 1) twins. We attribute this behavior to the fact that these two sets of facets do not have the same surface termination since

the $\{111\}$ and $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ planes of the GaP zincblende structure are polar, being terminated by either Ga or P atoms. Alternatively, if both facets were to be terminated by P atoms, one termination would have three dangling bonds per P atom and the other only one. The presence of secondary twins on only one of the two types of domains suggests that faceting occurs through a different reaction pathway on $\{111\}$ and $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. TEM analyses have revealed that the presence of MnP clusters is associated with the appearance of $\{111\}$ or $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ facet planes.⁸⁹ If the presence of clusters is the main reason for the appearance of new facets during the growth, our x-ray scattering experiments indicate that they form preferentially on $\{111\}$ facets since the second set of defects is observed only on them.

In this example, both streaks and additional diffraction peaks are originating from twin defects. However, for certain materials and specific defect orientations, only the streaks will be visible. In general this will occur for twinning defects that induce a lattice translation while preserving the point symmetry of the crystal. Such twinning defect is referred to as merohedral twinning.^{90,91} This is, for example, the case for twins occurring in planes perpendicular to a screw axis.

4.5 Conclusion

The characterization of significant volumes of reciprocal space is made possible thanks to the increasing availability of area and linear detectors, and powerful desktop computers. We have demonstrated that using such detectors with the appropriate scan strategies permit us to efficiently characterize the entire reciprocal space. In a first example, we have shown that the thermal diffuse scattering from Si single-crystal substrates can be characterized and that it is of the same order of magnitude as the diffraction signals originating from the very thin films and nanostructures typically studied nowadays. This background signal has been simulated using the phonon dispersion curves calculated based on a Born-von Karman model using the two nearest neighbors. More complex modeling, involving a larger number of nearest neighbors, could lead to a more exact description of the observed thermal diffuse scattering and allow for the determination of phonon dispersion in the substrates.

As a second example, we have presented both the phase and texture identification of thin films composed of numerous phases. The particular strength of this approach is that it allows characterizing extremely oriented phases even when they are not expected. This is therefore particularly suited for the identification of precipitates in an oriented matrix. Furthermore, the identification of a phase does not rely only on the presence of specific d-spacing but also on the geometry of the crystal.

The method described here also allows for the characterization of planar defects. While, in some case, the presence of those defects could also be deduced from the appearance of additional diffraction spots, in other cases such as in the Ni-Si θ phase only streaks in reciprocal space arising from the planar defect are observed. There are significant and interesting challenges that could arise from a more quantitative approach to characterizing those streaks, namely fitting the intensity observed to an interface and quantifying the amount of such planar defect in a sample.

Finally, all analyses for the examples presented above were carried out using a software package developed during the course of this research. The software permits to convert data acquired using linear or area detectors and to visualize all collected information. The open source codes are available online under a GNU General Public License v3 at <http://code.google.com/p/xrd-texture>.

Acknowledgements

The authors acknowledge Roy Carruthers for film deposition and Elaine Dimasi for technical assistance at the X6B Beamline of the NSLS. This work was in part supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Canada Research Chair program, the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies and the Fonds voor Wetenschappelijke.. The research was carried out in part at the NSLS, Brookhaven National Laboratory, supported by the U.S. D.O.E., Division of Materials Sciences and Division of Chemical Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

4.6 Appendix 4.1: Calculation of a reciprocal space coordinate from pixel and motor positions

We summarize in this Appendix the conversion of the raw pixel data – acquired using linear and area detectors – into reciprocal space coordinates. Fig. 4.12 presents the measurement geometry in the laboratory referential, including the definition of the various relevant angles.

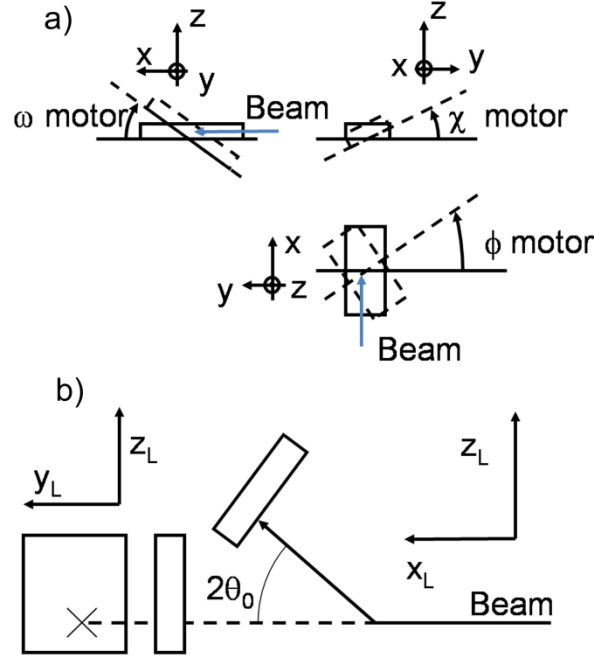


Figure 4.12: Definition of (a) the ω , χ and ϕ angles, and (b) the orientation of the beam path in the laboratory referential. $2\theta_0$ correspond to the motor angle of the 2θ arm rather than the angle between the direct beam and a specific pixel ($2\theta_{\text{pix}}$).

The first step is to establish the vector connecting the sample and a given pixel on the detector $[x_L, y_L, z_L]$. This vector is the sum of a vector from the sample to the center of the detector (where the direct beam reaches the detector) and a vector from this center position to the specified pixel location. The angle 2θ between the incident beam, corresponding to the vector $[1, 0, 0]$, and the diffracted beam $[x_L, y_L, z_L]$ is obtained from the dot product:

$$2\theta_{pix} = \arccos \left(\frac{x_L}{\sqrt{(x_L)^2 + (y_L)^2 + (z_L)^2}} \right) \quad (4.4)$$

whereas the reciprocal space vector length is:

$$\|\mathbf{S}\| = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin(2\theta_{pix} / 2)}{\lambda} \quad (4.5)$$

The vector \mathbf{S} is expressed in the laboratory referential. In order to obtain a vector parallel to its orientation $[x_N, y_N, z_N]$, we calculate the bisector of the unit vectors in the incident $[1,0,0]$ and diffracted $[x_L, y_L, z_L]$ directions:

$$\begin{aligned} x_N &= \frac{x_L}{\sqrt{(x_L)^2 + (y_L)^2 + (z_L)^2}} - 1 \\ y_N &= \frac{y_L}{\sqrt{(x_L)^2 + (y_L)^2 + (z_L)^2}} \\ z_N &= \frac{z_L}{\sqrt{(x_L)^2 + (y_L)^2 + (z_L)^2}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

We then obtain the components of the vector \mathbf{S} as:

$$\begin{aligned} S_x &= \|\mathbf{S}\| \frac{x_N}{\sqrt{(x_N)^2 + (y_N)^2 + (z_N)^2}} \\ S_y &= \|\mathbf{S}\| \frac{y_N}{\sqrt{(x_N)^2 + (y_N)^2 + (z_N)^2}} \\ S_z &= \|\mathbf{S}\| \frac{z_N}{\sqrt{(x_N)^2 + (y_N)^2 + (z_N)^2}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Applying the appropriate rotation (as defined in Fig. 4.12), we can establish the diffraction vector \mathbf{S} in the sample referential:

$$\begin{pmatrix} S_x' \\ S_y' \\ S_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega)\cos(\varphi) - \sin(\omega)\sin(\chi)\sin(\varphi) & \cos(\chi)\sin(\varphi) & \sin(\omega)\cos(\varphi) + \cos(\omega)\sin(\chi)\sin(\varphi) \\ -\cos(\omega)\sin(\varphi) - \sin(\omega)\sin(\chi)\cos(\varphi) & \cos(\chi)\cos(\varphi) & -\sin(\omega)\sin(\varphi) + \cos(\omega)\sin(\chi)\cos(\varphi) \\ -\sin(\omega)\cos(\chi) & -\sin(\chi) & \cos(\omega)\cos(\chi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Converting to spherical coordinates (d, ψ, φ) leads to:

$$d = \frac{1}{\|S\|} \quad (4.9)$$

$$\psi = \arctan \left(\frac{S_z'}{\sqrt{(S_x')^2 + (S_y')^2}} \right) \quad (4.10)$$

$$\phi = \arctan \left(\frac{S_y'}{S_x'} \right) \quad (4.11)$$

CHAPITRE 5

ARTICLE 2: METASTABLE PHASE FORMATION DURING THE REACTION OF NI FILMS WITH SI(001) :THE ROLE OF TEXTURE INHERITANCE

Dans cette section, la réaction en phase solide entre des couches minces de 10 nm de Ni et un substrat de Si(001) est caractérisée en utilisant une combinaison de diffraction rayons X *in situ* et de figure de pôle *ex situ*. La réaction débute avec la formation de Ni₂Si orthorhombique présentant une forte texture de fibre. La formation de la phase θ , héritant de cette même texture de fibre, est ensuite observée. L'héritage de texture permet une germination plus facile de la phase θ en comparaison de la formation de d'autres phases du système Ni-Si plus stables à basse température et de composition semblable. Lorsque la phase θ se décompose on observe une croissance simultanée de Ni₂Si et NiSi qui forment un équilibre plus stable thermodynamiquement que la phase θ .

Metastable phase formation during the reaction of Ni films with Si(001): The role of texture inheritance

S. Gaudet, C. Coia, and P. Desjardins

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

C. Lavoie

IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY 10598, USA and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

L’auteur principale a planifié, réalisé, analysé et discuté les expériences et a rédigé le manuscrit. Cedrik Coia a contribué à l’article par le biais de discussion sur le sujet. Patrick Desjardins et Christian Lavoie ont supporté Simon Gaudet dans son travail et ont révisé le manuscrit.

Abstract

The thermally-induced solid-state reaction between a 10-nm-thick Ni film and a Si(001) substrate was investigated using *in situ* x-ray diffraction and *ex situ* pole figure analyses. The reaction begins with the appearance of orthorhombic Ni₂Si grains characterized by a strong fiber texture. The formation of the metastable hexagonal θ phase – which inherits the fiber texture of Ni₂Si – is then observed. This phase has been observed in every sample studied regardless of dopant, film thickness, deposition method and anneal profile (> 2000 conditions). Texture inheritance allows a reaction pathway with a lower activation energy than the expected formation through thermodynamically stable Ni silicide phases.

Résumé

La réaction en phase solide sous l'effet d'un recuit de 10 nm de Ni avec le Si (001) est caractérisée à l'aide de la diffraction rayons X *in situ* et de figures de pôle *ex-situ*. La réaction commence par la formation de la phase orthorhombique Ni₂Si dont les grains démontrent une forte texture de fibre. Par la suite, la phase métastable θ est observée et hérite de la texture de fibre du Ni₂Si. Cette phase a été observée dans une vaste gamme d'échantillon variant le dopage, l'épaisseur de la couche déposée, la technique de dépôt et le profil de recuit (> 2000 conditions). L'héritage de texture explique que la réaction menant à la formation de la phase θ a une plus faible énergie d'activation que d'autres réactions menant à la formation de phases plus stable thermodynamiquement.

5.1 Introduction

NiSi is currently the preferred contact materials in advanced CMOS devices. Forming NiSi via a self-aligned silicide process in such small dimensions requires great control and a detailed understanding of the thermally-induced solid-state reactions involved. Whereas early studies of the solid-state reaction between thin Ni films and Si(001) substrates identified the sequential appearance of phases with increasing Si content^{5,6,7,42} more recent investigations reported the presence of an additional phase (wrongly identified as orthorhombic Ni_3Si_2 , $a = 12.2 \text{ \AA}$, $b = 10.8 \text{ \AA}$, $c = 6.9 \text{ \AA}$ ³⁰) forming between the appearance of orthorhombic Ni_2Si ($a = 5.0 \text{ \AA}$, $b = 3.7 \text{ \AA}$, $c = 7.1 \text{ \AA}$ ²⁸) and orthorhombic NiSi ($a = 5.2 \text{ \AA}$, $b = 3.3 \text{ \AA}$, $c = 5.6 \text{ \AA}$ ³¹).^{48,49} In this article, we show that this phase is a metastable hexagonal compound (referred to as θ in the phase diagram, $a = 3.8 \text{ \AA}$ $c = 4.9 \text{ \AA}$ ²⁹), normally stable above 825 °C with a composition ranging from Ni/Si ratios of 2/1 (33% Si) to 3/2 (40% Si) according to the phase diagram²⁴. The lattice parameters of the θ phase ranges from $a=3.836 \text{ \AA}$ and $c=4.948 \text{ \AA}$ for 37.5at.% Si to $a=3.802 \text{ \AA}$ and 4.863 \AA for 43 at.%.⁹²

The θ phase has been observed previously as forming epitaxially in very thin layers on Si(111) but not on Si(001).⁴⁵ It has also been reported that, on Si(111) substrates, the θ phase promotes the formation of epitaxial NiSi_2 with a perfect alignment with the substrate that exhibits a 180° rotation around the [111] direction compared to the regularly observed epitaxial alignment between the Si and the NiSi_2 lattices.⁴⁶ The presence of NiSi_2 before the appearance of NiSi has also been reported and was linked to the presence of oxygen⁴¹ and dopants (BF_2 , B, F).^{40,42} Other studies on the formation of silicides and germanides through solid-state thermally-induced reactions indicate that several phases could coexist and form simultaneously,^{93,94} suggesting that microstructure, texture, and interfacial arrangement play a critical role in these reactions. Recent investigations of the crystallization of the θ phase in relatively thick films ($\sim 100 \text{ nm}$)⁸⁸ also suggest that it can be stabilized at room temperature with a Si fraction between that for Ni_2Si and NiSi.

The present experiments were undertaken in order to investigate the role of texture inheritance on the phase formation sequence upon annealing. Texture studies in the Ni-Si system have thus far focused on the monosilicide phase, NiSi, leading to the identification of a novel type of texture, named axiotaxy, characterized by the alignment of planes in the film and substrate that share the same interplanar spacing. This preferred alignment of planes across the interface manifests itself as a fiber texture lying off-normal to the sample surface, with the fiber axis perpendicular to the planes that are aligned at the interface.^{9,61} In contrast with the axiotaxy, Alberti et al. observed the presence of a different texture identified as trans-rotational domains⁶⁸. The texture of the phases preceding the formation of NiSi, however, have received little attention.

In this article, we show that texture inheritance provides a low activation energy pathway for the formation of the metastable θ phase during the reaction of Ni films with Si(001) substrates. We have also observed signature of this texture inheritance between the Ni₂Si and the θ phase for more than 2000 experimental conditions representing the optimization and study of NiSi formation in preparation and support for the implementation of this process in 90/65 nm nodes by IBM research.

5.2 Experimental methods

Ni films, 10-nm-thick, were deposited at room temperature by magnetron sputtering on Si(001) substrates. Prior to deposition, the substrates were cleaned in a dilute HF solution to remove the native oxide. The Ni-Si reaction was monitored *in situ* during ramp anneals in a purified He atmosphere using time-resolved x-ray diffraction (XRD)⁹⁵ performed at the X20C beamline of the National Synchrotron Light Source (NSLS) at the Brookhaven National Laboratory. As-deposited samples were annealed using linear temperature ramps from 100 to 900 °C at 3 °C s⁻¹. A W-Si multilayer monochromator is used to select an energy of 6.9 keV ($\lambda = 1.797$ Å) with $\Delta E/E \sim 1.5\%$. Each diffraction curve was collected using a position-sensitive detector covering a 2θ range of 14°. X-ray pole figure measurements were carried out at the NSLS X20A and X6B beamlines. Si(111) monochromators were used to select the energy of the photon beam ($\lambda = 1.541$ Å with $\Delta E/E = 0.4\%$ on X20A and $\lambda = 1.050$ Å with $\Delta E/E \sim 0.02\%$ on X6B). A

scintillation counter was used on X20A and an area detector on X6B. The sample was mounted on a four-circle diffractometer (Schultz geometry). Pole figures were obtained on X20A by rotating the sample around the axis normal to its surface (ϕ scan) and around the axis that is formed by the intersection of the sample surface and diffraction plane (χ scan) for a given 2θ angle between the incident and diffracted beams.⁹⁴ Using an area detector at X6B allowed us to simultaneously acquire pole figures for a continuous array of d-spacing values while only performing a ϕ -scan. The pole figures were acquired in steps of 0.5° in χ and ϕ ($0 \leq \chi \leq 85^\circ$ and $0 \leq \phi \leq 45^\circ$) on X20A and in 1° steps in ϕ at $\chi = 45^\circ$ on X6B. Texture patterns were simulated using the GUSTAV software.⁵⁵ The radial axis of the pole figure is linearly proportional to the angle between the surface normal and the observed orientation (χ) while the polar angle (ϕ) corresponds to a rotation around the surface normal.

When detecting diffraction signals from very thin films, it is important to first carefully assess the intensity levels originating from the thick Si substrate. These substrate intensities are presented in a first video of pole figures available online. We present in Fig. 5.1 a snapshot of the video at $d = 1.88 \text{ \AA}$. We can clearly identify the Si $\{111\}$ ($d = 3.14 \text{ \AA}$) and $\{220\}$ ($d = 1.92 \text{ \AA}$) peaks as the video progresses. As expected, we detect non-zero – although extremely weak – intensities between the substrate peaks. For example, a weak cross is visible near the (220) peak in Fig. 5.1. Those signatures are also present in previously reported work.⁹ The XRD signal from the thin metal-silicide layer is superposed to the signal from the substrate for all the presented pole figures in this work. This overlap must be taken into account as it alters the uniformity of the intensity along certain fiber circles as explained below.

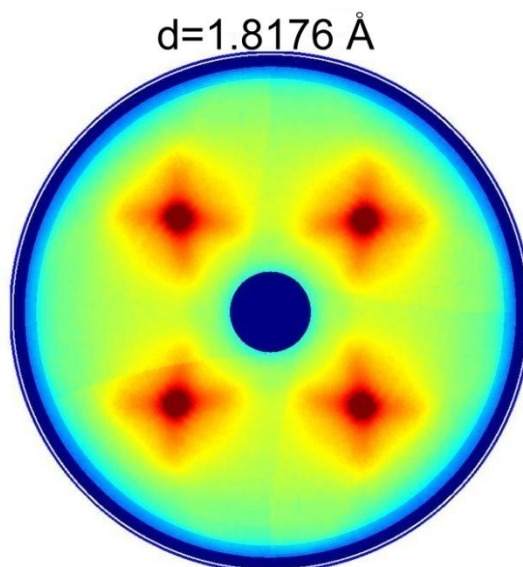


Figure 0.1 : Pole figure at $d = 1.88 \text{ \AA}$ extracted from a video of pole figures from a Si(001) substrate. The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in \AA).

5.3 Results

Fig. 5.2 shows a contour plot of the logarithm of the scattered x-ray intensity as a function of d-spacing and annealing temperature T_a during the reaction of a 10-nm Ni film with the Si(001) substrate. The Ni (111) peak $d = 2.03 \text{ \AA}$ is visible at the beginning of the reaction. Several Ni-Si phases are then formed upon annealing. Similar experiments were performed for a large number of conditions. The peak labeled as θ in Fig. 5.2, preceded by the two Ni_2Si peaks has been observed in every sample (>2000) studied regardless of dopant nature and concentration (B, P, BF_2 , F, As), film thickness (6-500 nm), deposition method (evaporation, sputter deposition), and annealing profile (fast ramp or slower isothermal) although the formation and consumption temperatures were found to vary. The variations observed will be subject of further publications. Here, we focus on the explanation of the formation of this phase through a detailed analysis of texture during the reaction of 10 nm Ni on Si(001).

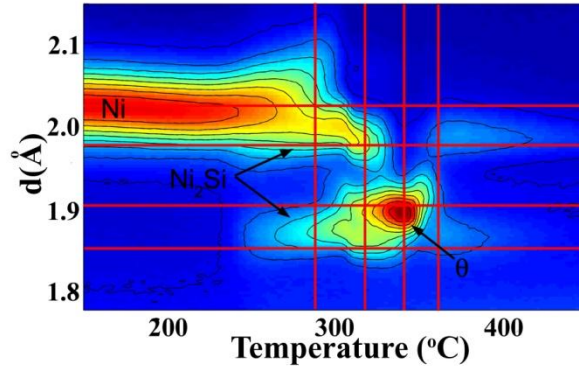


Figure 0.2: XRD intensity contour map ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) plotted as a function of d-spacing values and annealing temperature T_a during a thermal ramp at $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ for a 10-nm-thick Ni layer deposited on Si(001).

In order to precisely identify the phase formation sequence, samples were quenched at T_a values indicated by vertical lines in Fig. 5.2. Pole figures for four different d-spacing values – chosen to reveal intense diffraction planes from expected phases – were then obtained using the X20A beamline for each quenched sample (Fig. 5.3). The d-spacings were selected as follows: (i) $d = 2.03 \pm 0.01 \text{ \AA}$: close to the Ni (111), Ni_2Si (202), Ni_3Si_2 (600) and NiSi (210) spacings, (ii) $d = 1.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$: close to the Ni_2Si (013)/(211), θ (102), Ni_3Si_2 (313)/(512) and NiSi (112) spacings, (iii) $d = 1.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$: close to θ (110), Ni_3Si_2 (350) and NiSi (202)/(211) spacings, and (iv) $d = 1.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$: close to Ni_2Si (020) spacing. The full width at half maximum intensity of diffraction peaks for 10 nm thick grains is of the order of 0.02 \AA at those d-spacings. In all cases, the geometric relationship between the observed features must be consistent with the crystalline structure when identifying a particular phase. The details of those geometric relationships will be explained below for features fitted in this article. All pole figures in Fig. 5.3 are plotted on the same logarithmic color scale.

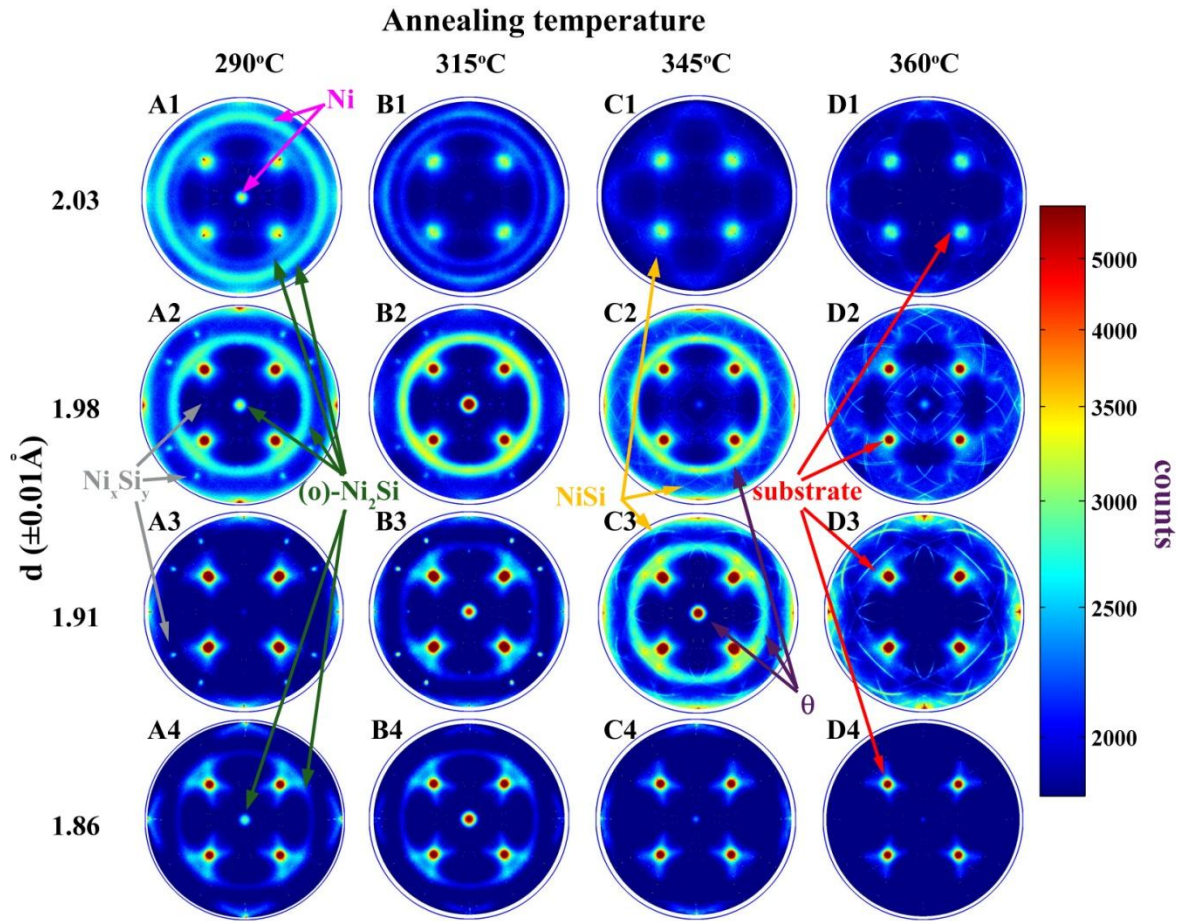


Figure 0.3 : XRD pole figures for four different d-spacings (2.03 , 1.98 , 1.91 , and 1.86 ± 0.02 Å; $\lambda = 1.5406$ Å) measured following the reaction of a 10-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at 3 °C s $^{-1}$ at temperatures up to 290 , 315 , 345 , and 360 °C.

The pole figures for $T_a = 290$ °C reveal the presence of three phases: (i) a Ni phase characterized by a $\{111\}$ fiber texture (A1), (ii) an orthorhombic Ni_2Si phase ($a = 5.0$ Å, $b = 3.7$ Å, $c = 7.1$ Å) (A1, A2, A4) with two fiber components having either $\{013\}$ or $\{020\}$ planes parallel to the substrate, and (iii) an epitaxial (A2, A3) phase which does not correspond to any known phase of the Ni-Si system. The details of these features are as follows. The fiber textures (Ni, Ni_2Si) are characterized by intensity rings around the center of the pole figure. The radius of the ring corresponds to the angle between the plane parallel to the substrate characterizing the fiber texture and the diffracting plane. For example, the $\{111\}$ fiber texture is characterized by $\{111\}$ planes that are parallel to the surface of the substrate. The family of Ni $\{111\}$ planes ($d = 2.03$ Å)

is composed of eight equivalent planes because of crystal symmetry. The angles between these equivalent planes are 70.5° and 109.5° . Because of the measurement geometry, only planes with an angle with the surface smaller than 90° are observed, the others corresponding to planes with their surface normal oriented below the sample surface. Their presence is however revealed by their complementary plane located at $180^\circ - \angle$ (Fig. 5.4). This point is emphasized because it becomes important when fitting partial axiotaxial rings as described below. At $d = 2.03 \text{ \AA}$, a Ni $\{111\}$ fiber texture is therefore characterized by a peak in the center of the pole figure and a ring at $\chi = 70.5^\circ$. Similarly, for a d-spacing corresponding to Ni (200) planes ($d = 1.76 \text{ \AA}$, pole figure not shown) we observe a single ring at $\chi = 54.7^\circ$ from the center of the pole figure since all $\{200\}$ planes are located at that angle (or the complementary 125.3° angle) from $\{111\}$ planes.

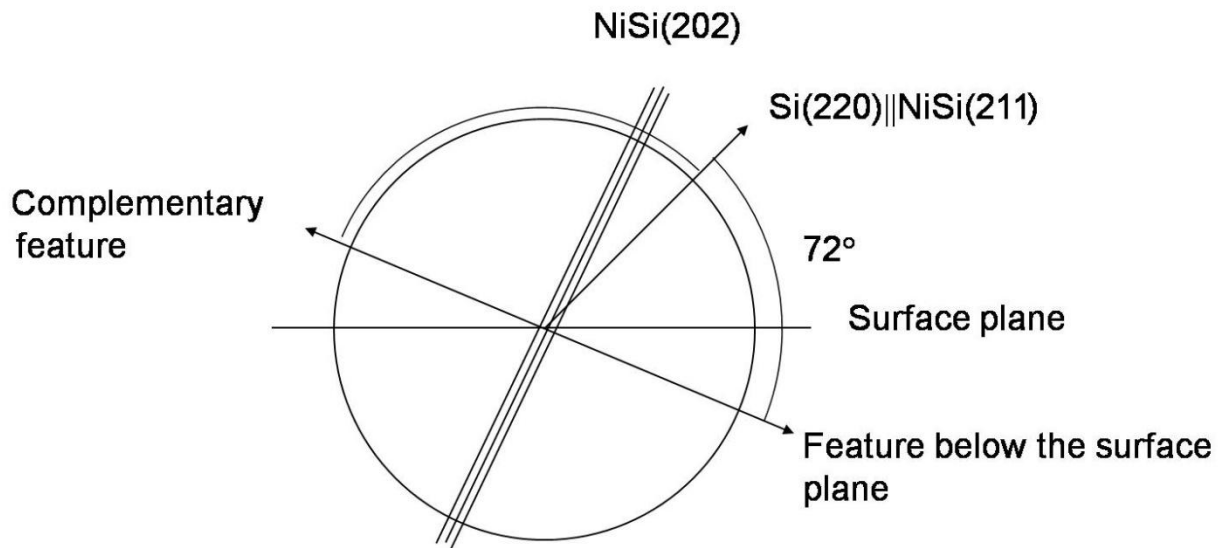


Figure 0.4 : Illustration of a feature fitted below the surface plane (72°) by the presence of the complementary feature (108°). The observed pole figure corresponds to the region above the surface plane.

We present in Tables 5.1 and 5.2 the angular relationships for the Ni $\{111\}$, Ni_2Si $\{013\}$ and Ni_2Si $\{020\}$ fiber textures. Since Ni_2Si $\{013\}$ and $\{211\}$ have the same d-spacing, we also indicate in Table 5.2 the angles at which a Ni_2Si $\{211\}$ fiber texture would generate intensity in order to emphasize that earlier identifications of this d-spacing as $\{211\}$ were incorrect.^{1,2,48} The epitaxial phase (which remains to be identified) is characterized by intensities at specific χ and φ

angles. Since the Si(001) substrate is the only single-crystal material in these samples, the epitaxial phase must therefore form at that interface.

Tableau 0.1 Ni fiber texture component (Space group: $Fm\bar{3}m$, $a = b = c = 3.52 \text{ \AA}$,
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Plane	d-spacing (\AA)	χ angle for {111} fiber texture ($^\circ$)	Pole figure
{111}	2.03	0, 71	A1

Tableau 0.2: Fitted Ni_2Si fiber texture components (Space group: $Pnma$, $a = 4.99 \text{ \AA}$, $b = 3.72 \text{ \AA}$,
 $c = 7.06 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Plane	d-spacing (\AA)	χ angle for different fiber textures ($^\circ$)			Pole figure
		{013}	{020}	{211}	
{013}	1.99	0, 65	58	58, 87*	A2, B2, D2 ($\chi = 0$ only)
{211}	1.99	58, 87*	58	0, 33**, 65, 74**	A2, B2
{202}	2.04	61	90*	36**, 61	A1, B1
{020}	1.86	58	0	58	A4, B4, D4 ($\chi = 0$ only)
{210}	2.06	72	56	16**, 68**	A1, B1

* Features at an angle too high to be observed

** Features not observed

Increasing T_a from 290 to 315 °C results in a decrease in the intensity of the Ni features (A1 to B1) and an increase of those from the Ni_2Si fiber components (A2-B2 and A4-B4). Another fiber texture component, *which cannot be attributed to any thermodynamically stable phase at this processing temperature*, emerges at $d \sim 1.9 \text{ \AA}$ (B3) and reaches its maximum intensity near $T_a = 345 \text{ °C}$ (C3). We attribute these features (B3-C3) to the $\{110\}$ fiber texture of the hexagonal θ phase. The $\theta \{110\}$ fiber texture also leads to the appearance of a circle, attributed to $\{102\}$ planes, at $d \sim 1.98 \text{ \AA}$ and $\chi = 60^\circ$ (C2). Previous studies have assigned the intensity from the $\theta \{110\}$ in the center of the C3 pole figure to a (350) orthorhombic Ni_3Si_2 fiber texture. However, such a texture would require the observation of an intense ring at $d = 2.03 \text{ \AA}$ and $\chi = 72^\circ$ (C1) corresponding to the $\{600\}$ Ni_3Si_2 plane, which is not present.

Since the presence of this metastable phase is not expected at room temperature, we have carried out further analysis using an area detector at the X6B beamline in order to obtain a continuous array of pole figures, from $d = 3.4 \text{ \AA}$ to 1.7 \AA , in a sample annealed at 340 °C. A continuous video of pole figures for this sample is available online and a snapshot at $d = 3.27 \text{ \AA}$ is presented in Fig. 5.5. In addition to the features presented in Fig. 5.3, two other rings (at $d = 3.27 \text{ \AA}$ and $\chi = 30^\circ$ as well as $d = 2.73 \text{ \AA}$ and $\chi = 44^\circ$, corresponding to $\{100\}$ and $\{101\}$ planes, respectively) are consistent with both the crystal structure and the proposed fiber texture. While on a traditional pole figure only the presence or absence of intensity near a d-spacing can be assessed, access to a continuous change in d-spacings (video) allows for the identification of the d-spacing corresponding to the maximum intensity of a feature. The intensity maxima position of the feature observed at $\chi = 60^\circ$ in Fig. 5.3 (C2 and C3) are at $d = 1.957 \pm 0.005 \text{ \AA}$ and $d = 1.905 \pm 0.005 \text{ \AA}$. This confirms the identification of the $\{102\}$ and $\{110\}$ peaks of the θ phase. All fitted features are listed in Table 5.3.

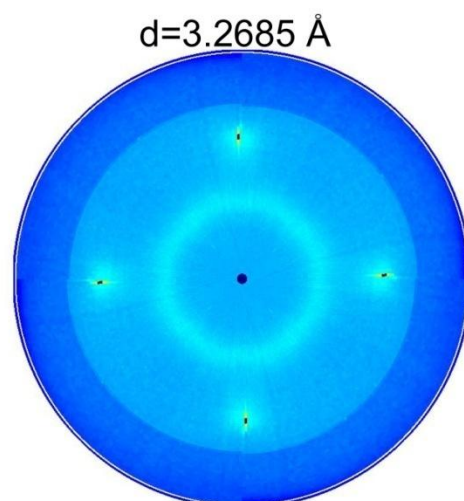


Figure 0.5 : Pole figure at $d=3.27\text{\AA}$ extracted from a video of pole figures of a 10 nm Ni film annealed at 340°C on Si(001). The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in \AA).

Tableau 0.3: θ fiber texture component (Space group: $P63/mmc$, $a = b = 3.8\text{\AA}$, $c = 4.9\text{\AA}$,
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$)

Plane	d-spacing (\AA)	χ angle for {110} fiber texture ($^\circ$)	Pole figure
{110}	1.91	0, 60	B3, C3
{102}	1.96	59, 90	B2, C2
{100}	3.29	30	
{101}	2.73	44	

This hexagonal phase can exist over a large composition range (Ni/Si ratios varying from 2/1 to 3/2) albeit at high temperature (above 825 °C).²⁴ We have computed structure factor values in order to investigate the precise effects of composition variations on relative peak intensities. When introducing vacancies only on Ni sites closest to Si atoms, the best agreement between measured and calculated relative intensities (the {101} ring being much weaker than that for {100}) is obtained for a phase with 36 at.% Si. Distributing the vacancies preferentially – but not exclusively – on Ni sites closer to Si allows for a slightly larger Si content, approaching 45 at.%. We therefore expect this phase to have composition in the 36-45 at.% Si range. The lower limit corresponds to the eutectoid decomposition concentration of θ at 825°C. The comparison of the position of the {110} peaks ($d = 1.905 \pm 0.005$ Å) with previous measurements on bulk samples where the composition of the phase was known, allow us to further restrict the composition range to 38.5-43 at.% Si.⁹² This Si composition, higher than that of Ni₂Si, creates the thermodynamical drive to form the θ phase from Ni₂Si and Si

At $T_a = 345^\circ\text{C}$, the Ni and the epitaxial phases observed at 290 and 315 °C have completely disappeared (Fig. 5.3, C1 and C2-C3 respectively). The intensity of Ni₂Si is reduced while axiotaxia⁹ NiSi emerges (C2-C3, sharp arcs around the Si (220) peaks in the background) and the intensity of the fiber textured θ phase (C3) increases. The axiotaxial features correspond to the alignment of Si {220} planes at the interface with either NiSi {211} or NiSi {202}. The details of the fitted features are presented in Table 5.4. Similarly to fiber textures, the angles between the center of the axiotaxial features and the expected circles are given for the diffracting planes observed for each of the two alignments ({211} and {202} axiotaxy). Circles were not present for all angles although, for every absent ring, the intensity was observed at the complementary angle ($180^\circ - \angle$). As shown on Fig. 5.4, those complementary orientations correspond to the same planes but, when rotated around the axiotaxial axis, their normals define two distinct circles. For each measured grain, while one normal points above the surface of the sample, the other points below. As we only measure diffraction from planes with their normal pointing above the surface, only one of the two normals can be observed for a specific grain orientation. As only small portions of axiotaxial arcs are forming, it is therefore possible to observe only one of the two rings, the one arising from the normal pointing above the surface. The formation of partial axiotaxial rings is

explained by the fact that axiotaxy corresponds to a plane matching across the interface in one direction; while in the other direction the quality of the periodic agreement can vary depending of the orientations. Therefore the alignment in the direction perpendicular to the plane matching favors certain orientation around the rings.⁹ This observation of axiotaxy is coherent with the observation by Detavernier et al.,⁹ and we have not observed the presence of trans-rotational domain.⁶⁸ In fact, pole figures of NiSi presenting trans-rotational domains differ substantially from those obtained by Detavernier and in the current article. We cannot rule out completely, however, the presence of trans-rotational domains for all experimental conditions considered here, since we did not carry out pole figure measurements on all samples. Still the sample presented in fig 3 clearly does not exhibit trans-rotational domains.

Tableau 0.4: NiSi axiotaxial components around Si (220) ($\chi = 45^\circ$, $\varphi = 45^\circ$) (Space group: Pnma, $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 3.34 \text{ \AA}$, and $c = 5.62 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Plane	d-spacing (\AA)	Angle between the feature and Si (220) for different axiotaxial components ($^\circ$)		Pole figure
		{202}	{211}	
{202}	1.90	0, 85, 95	39, 72**, 108, 141*	C3, D3
{211}	1.92	39, 72, 108, 141*	0, 40, 70, 84**, 96, 110, 140*	C3, D3
{112}	1.98	40, 79, 101**, 140*	30, 67**, 73, 79, 100**, 107**, 112, 150*	C2, D2
{210}	2.05	54, 126	20, 76**, 104, 160*	C1, D1

* Features at an angle too high to be observed

** Features fitted below the surface plane by the presence of the complementary feature (180° -plane angle). This is illustrated in Figure 4.

A further increase in T_a , to 360°C , results in the consumption of the θ -phase fiber by NiSi. A slight increase of the {013} fiber texture of Ni_2Si is observed (Fig. 5.3, D2 center point)

suggesting a reappearance of Ni_2Si from the decomposition of the θ phase. This small increase in the Ni_2Si peaks is better observed on Fig. 5.2, especially at 1.86 Å: Ni_2Si {020} (this peak cannot belong to either the NiSi or θ phases). As expected the NiSi phase is axiotaxial with the {211} and {101} planes of NiSi being parallel to the $\text{Si}\{220\}$ planes.⁹ From this temperature, the reaction proceeds as generally reported where NiSi grows at the expense of Ni_2Si .

5.4 Discussion

The presence of the θ phase during anneals at relatively low temperatures was unexpected. While this phase is stable at high temperature, its presence here suggests that the Gibbs free energy at $\sim 300^\circ\text{C}$ is lower in Si-rich θ than in Ni_2Si . This is possible since Ni_2Si is a stoichiometric compound whereas the θ phase can exist over a wide composition range. Fig. 5.6 presents a schematic free energy curve for the Ni-Si system near 300°C . The most stable phase corresponds to the lowest curves. For a given average composition, equilibrium between two phases can provide a free energy lower than that of a single phase. This is depicted as dashed tie lines between the free energy curves of each phase. The minima for Ni_2Si , Ni_3Si_2 , and NiSi were determined from results of a thermodynamical assessment of the phase diagram using the CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) approach.²³ In this approach, the phase diagram and some known thermodynamic parameters are used to parameterize the free energy of all the phases in the phase diagram as a function of the composition and temperature. As Ni_2Si , Ni_3Si_2 , and NiSi are stoichiometric compounds, the width of the free energy curves are small. Indeed, small composition variations in these phases result in high increases in free energy.

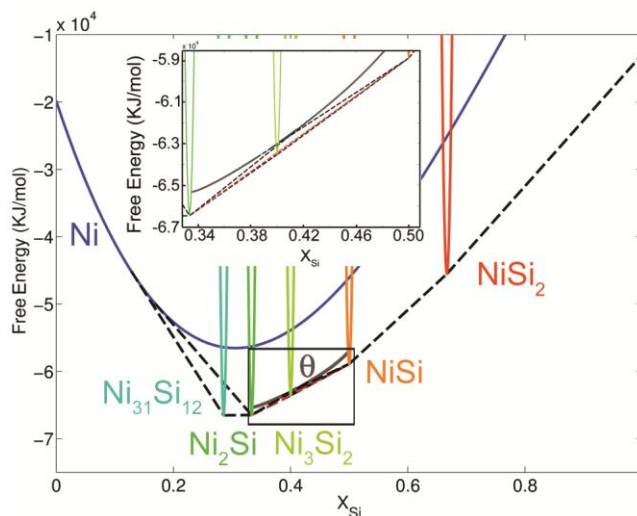


Figure 0.6: Schematic of the free energy curves at 300°C for the Ni-Si system.

The minimum value and the shape of the curve for the θ phase determined above 825 °C using the CALPHAD approach cannot be readily extrapolated to the processing temperature (300 °C) at which the θ phase is not thermodynamically stable.^v We therefore choose to establish a schematic curve that is compatible with the current results as follows. The curve is certainly wider than that of stoichiometric phases due to the large composition (from the phase diagram). Since we observe the formation of θ from Ni_2Si , the tie line between Ni_2Si and Si is necessarily above that between Ni_2Si and θ . A mixture of Ni_2Si and θ is thus more stable than a mixture of Ni_2Si and Si. Clearly, the tie line between Ni_2Si and θ is higher than that between Ni_2Si and Ni_3Si_2 (directly from the phase diagram) and also above the one between Ni_2Si and NiSi (these

^v In the thermodynamical assessment of the phase diagram, the θ phase curve is modeled as a substitutional solution of i) the θ phase with no vacancies and ii) the θ phase with one of the two Ni site always filled with a vacancy. The value of the free energy is therefore the sum of 1) the free energy of θ phase with vacancies and the θ phase without vacancies weighed proportionally according to the composition, 2) an entropy term accounting for the mixing of the two phases, and 3) a correction to this second term accounting for the ordering of the vacancies. All those terms were fitted to the curves at high temperatures considering the observed phase compositions and transition temperatures for various concentration.²³ Extrapolation to lower temperatures is, however, not possible for this system. For example, the entropy of mixing term (2) extrapolated at 300°C is smaller than the correction term (3). A temperature dependence should therefore be applied but no thermodynamical data exist for the θ phase below 825°C as it is not stable.

phase coexist after the consumption of the θ phase). The free energy diagram shows that the appearance of θ from Ni_2Si can reduce the free energy at a Si average composition higher than that of Ni_2Si . Since this is not the most stable mixture, θ can only appear if kinetically favored over Ni_3Si_2 and NiSi through a lower nucleation barrier for its formation.

We propose that this lower nucleation barrier results from a combination of the observed texture inheritance and the ability of a phase with a large composition range to nucleate in the strong composition gradient present at interfaces. A careful examination reveals that the crystalline structures of the Ni_2Si and θ phases are related by a slight distortion (represented in Fig. 5.7a) of the lattice in which $(100)_{\text{Ni}_2\text{Si}} \parallel (001)_{\theta}$, $(020)_{\text{Ni}_2\text{Si}} \parallel (110)_{\theta}$ and $(013)_{\text{Ni}_2\text{Si}} \parallel (1\bar{2}0)_{\theta}$ (represented in Fig. 5.7b). The planes characterizing the fiber texture observed for all materials (planes parallel to the surface) are represented in gray. The $(\bar{2}10)_{\theta}$, $(1\bar{2}0)_{\theta}$ and $(110)_{\theta}$ planes are from the same family of $\{110\}$ planes because of hexagonal symmetry. The planes characterizing the fiber texture of θ are parallel to those of Ni_2Si , and the little atomic motions required to form the θ phase from Ni_2Si are strong evidence of texture inheritance. Furthermore, plan-view TEM analyses (not shown) confirm that the grain size of the Ni_2Si and θ phases are similar, reinforcing the concept that each grain of the θ phase inherits the texture of previously existing Ni_2Si grains.

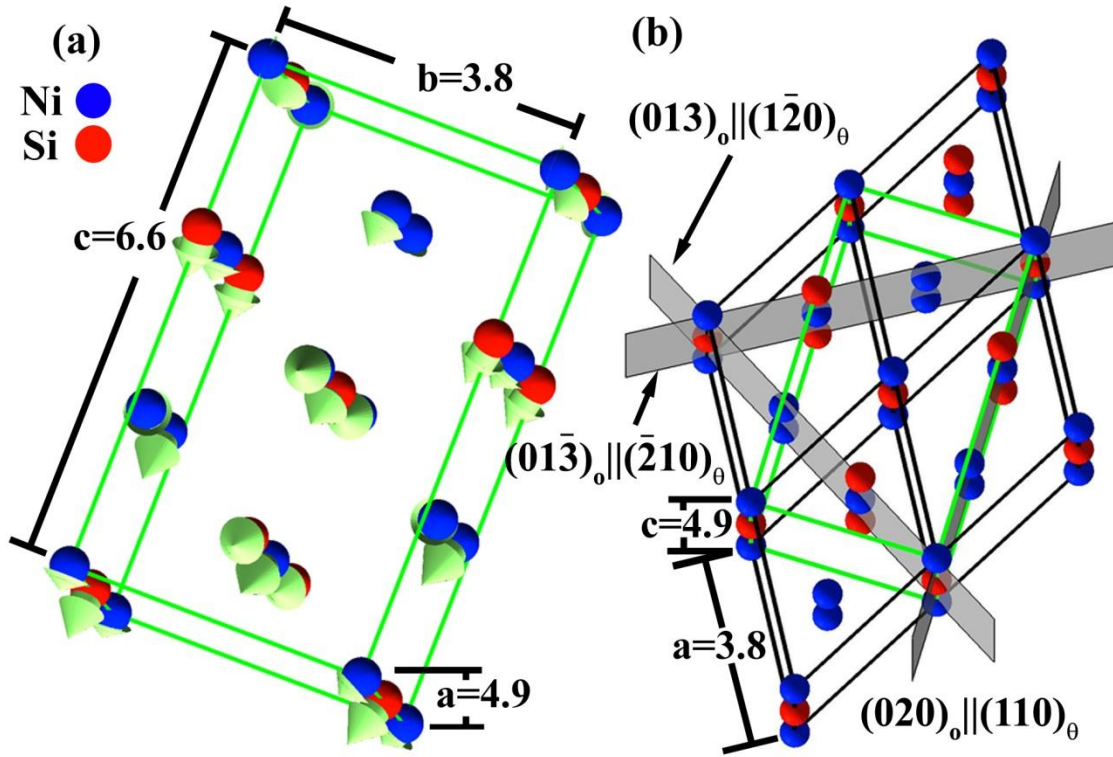


Figure 0.7 : (a) Atomic displacements required to form Ni_2Si from the θ phase. Green arrows are pointing at the positions of the atoms in the Ni_2Si structure. Distances are expressed in Å. (b) Representation of the hexagonal (black) and orthorhombic lattice (green) and the planes that are observed as parallel to the interface.

Since very little crystal restructuring is required, the interface energy cost of forming a nucleus is very low. In contrast, the nucleation of any other phase stable at room temperature (with lower formation energies) requires a complete reorganization of the atoms, thus resulting in a larger energy cost per interface area to form a new nucleus. For example, when the axiotaxial NiSi forms there is no clear texture inheritance and a more important restructuring of the atoms is required. While atoms only need to move slightly out of their equilibrium position to form the θ phase (within the atomic radius), a larger diffusion needs to occur to form NiSi , a phase with a different texture. Moreover, this reorganization must occur over a volume as large as the critical nucleus size in which composition must be sufficiently uniform. The large composition range over which the hexagonal phase can exist also allows for much easier nucleation in concentration

gradients as the nuclei itself can vary in composition. The presence of the epitaxial phase at the interface with Si may also play a role in inhibiting the nucleation of Ni_3Si_2 and NiSi.

During the consumption of the θ phase, we note an increase in Ni_2Si peak intensities as well as the formation of NiSi in the reacted layers. In order for this reaction to occur, the free energy of θ needs to be higher (less stable) than that of an equilibrium mixture of Ni_2Si and NiSi. This observation leads to positioning the θ free energy curve on Fig. 5.6 above the tie line between Ni_2Si and NiSi. As a result, the two tie lines linking these phases to the θ phase must cross. The Si concentration in the θ phase providing the lowest free energy must therefore vary through the layer thickness and be richer in Si at the Ni_2Si than at the NiSi interface. This creates a drive for a concentration gradient that is locally reversed compare to the global concentration gradient. This gradient drives the growth of both Ni_2Si and NiSi. It is typical of eutectoid decomposition.

Finally, we note that the consumption of the θ phase leads to two stable phases (Ni_2Si and NiSi) that are respectively richer and poorer in Si. This complex energy balance suggests that this reaction can be influenced easily, for example by introducing impurities and dopants in order to impact the entropy of mixing or to modify interface energy therefore affecting the nucleation of the phase and the morphology of the final product. The strong presence of this metastable phase could thus be at the origin of the large process variability observed while implementing NiSi contacts.^{1,2}

5.5 Conclusion

Our results demonstrate that several highly textured phases are present during the thermally-induced reaction of a 10-nm-thick Ni film and a Si(001) substrate. A fiber-textured orthorhombic Ni_2Si phase and a highly textured phase forming at the interface are first observed. The Ni_2Si is then transformed into a Si-rich metastable θ phase which inherits the previous fiber texture. Texture inheritance between these phases – where little atomic movement is required for transformation to occur – provides a lower activation energy reaction pathway compared to the

formation of any of the thermodynamically stable Ni silicide phases that are richer in Si (Ni_3Si_2 , NiSi , or NiSi_2). The θ phase has been observed in every sample studied regardless of dopant, film thickness, deposition methods, and annealing profiles (> 2000 conditions).

Acknowledgements

The authors thank S. Rossnagel and R. Carruthers for film deposition; C. Detavernier, K. de Keyser, and C. Van Bockstael for useful discussions; J. Jordan-Sweet and E. Dimasi for their assistance at the NSLS X20 and X6B beamlines. This work was in part supported by NSERC and FQRNT. The research was carried in part at the NSLS, Brookhaven National Laboratory, supported by the U.S. D.O.E., Division of Materials Sciences and Division of Chemical Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

CHAPITRE 6

ARTICLE 3: THE THERMALLY-INDUCED REACTION OF THIN NI FILMS WITH SI: EFFECT OF THE SUBSTRATE ORIENTATION

Dans ce chapitre, nous présenterons un 3^e article portant sur l'influence de l'orientation du substrat sur la réaction entre le Ni et le Si. La séquence de la réaction ayant lieu sur Si(111) n'est pas la même que sur Si(001) et la formation de la phase NiSi se produit par conséquent à plus haute température sur Si(111). Nous avons caractérisé les réactions en utilisant une combinaison de diffraction rayons X, TEM et cartographie 3D de l'espace réciproque. Les phases formées sur Si(001) présentent principalement des textures de fibre tandis que des textures épitaxiales sont principalement observées sur Si(111). La formation à plus haute température du NiSi est le résultat d'une séquence de phase très différente. Un héritage de texture de la phase Ni₂Si, à la phase θ , au NiSi est observé sur Si(001) et contribue à la formation à basse température du NiSi comme la germination des phases est alors facilitée. Sur Si(111) la phase θ n'est pas observée durant le recuit et on observe plutôt la formation séquentielle de Ni₂Si, Ni₃Si₂ et NiSi.

The thermally-induced reaction of thin Ni films with Si: Effect of the substrate orientation

S. Gaudet and P. Desjardins

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

C. Lavoie

IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY 10598, USA

Simon Gaudet a planifié, réalisé, analysé et discuté les résultats expérimentaux et rédigé le manuscrit. Patrick Desjardins et Christian Lavoie ont supporté Simon Gaudet dans son travail et ont révisé le manuscrit.

Abstract

The solid-state reaction between thin Ni films and Si substrates was investigated using *in situ* synchrotron x-ray diffraction as well as *ex situ* three-dimensional reciprocal space maps and transmission electron microscopy analyses. Our results indicate that the orientation of the crystalline Si substrate strongly affects the reaction pathways, thereby altering the phase formation sequence upon annealing. On Si(001), the reaction begins with the formation of orthorhombic Ni₂Si grains having a strong fiber texture. The metastable hexagonal θ phase and the NiSi phase then form through texture inheritance. The reaction on Si(111) is characterized by the appearance of multiple epitaxial phases. The as-prepared Ni samples contain a small amount of θ . Upon annealing, epitaxially textured Ni₂Si along with other very thin epitaxial interfacial layers that may contain NiSi₂ first appear. Once Ni₂Si has completely consumed Ni, epitaxial Ni₃Si₂ grows while the complete consumption of Ni₂Si triggers the formation of NiSi. Texture inheritance on Si(001) facilitates the nucleation and growth of NiSi, thus explaining the lower formation temperature on Si(001) than on Si(111).

Résumé

La réaction en phase solide entre le Ni et des substrats de Si a été caractérisé en utilisant la diffraction rayons X *in situ*, la cartographie en trois dimension de l'espace réciproque et microscopie électronique en transmission. Nos résultats indiquent que l'orientation cristalline du substrat de Si affecte fortement la réaction et modifie la séquence de phase observée. Sur Si (001), la réaction commence avec la formation du Ni_2Si orthorhombique présentant une forte texture de fibre. La phase métastable θ et puis le NiSi se forment par la suite par héritage de texture. La réaction sur Si(111) est caractérisée par l'apparence de multiples phases épitaxiales. Le Ni tel que déposé contient une faible proportion de la phase θ . Sous l'effet d'un recuit, du Ni_2Si épitaxiale est formé ainsi qu'un mince couche épitaxiale à l'interface qui peut contenir du NiSi_2 . Une fois que le Ni est complètement consommé par le Ni_2Si , le Ni_3Si_2 épitaxiale croit, alors que la croissance du NiSi axiotaxial est observé que lorsque le Ni_2Si est consommé. L'héritage de texture sur Si(001) permet une formation du NiSi à plus basse température que sur Si(111).

6.1 Introduction

Silicides formed by the thermally-induced solid-state reaction of a transition metal with Si are widely used in CMOS technology to reduce sheet and contact resistances at poly-Si gates and at implanted contact regions. As progress in technology allows for the fabrication of continuously smaller devices, roughness and Si consumption become critical issues for contact materials. While CoSi_2 still dominates in industrial applications, NiSi , which results in both a smoother contact with less silicon consumption and a lower resistivity, is now used in high-performance circuits.⁹⁶

Forming NiSi via a self-aligned silicide process in dimensions below 90 nm requires a detailed understanding of the thermally-induced solid-state reactions involved. Whereas early studies of that reaction reported the sequential appearance of phases with increasing Si content,^{5,6,7,42} more recent investigations reveal, using sophisticated probes, that several highly-textured phases form simultaneously and coexist in thin-film systems. In particular, a metastable hexagonal compound (referred to as θ in the phase diagram, $a = 3.8 \text{ \AA}$, $c = 4.9 \text{ \AA}$),⁸⁶ has been shown to form from orthorhombic Ni_2Si ($a = 5.0 \text{ \AA}$, $b = 3.7 \text{ \AA}$, $c = 7.1 \text{ \AA}$) and to decompose into both orthorhombic Ni_2Si and orthorhombic NiSi ($a = 5.2 \text{ \AA}$, $b = 3.3 \text{ \AA}$, $c = 5.6 \text{ \AA}$).^{48,49} According to the phase diagram,⁹⁷ the θ phase is stable above 825 °C with a composition ranging from Ni/Si ratios of 2/1 (33 at.% Si) to 3/2 (40 at.% Si). The presence of this phase at low temperature has been attributed to its lower free energy compared to that of Si-rich Ni_2Si and to a lower nucleation barrier since little atomic motion is required for its transformation from Ni_2Si because of strong texture inheritance.⁸⁶ Another metastable phase, this one having an epitaxial texture,⁹⁸ has also been observed prior to the formation of both θ and NiSi during the reaction of 10-nm-thick Ni films with Si(001) although its exact structure is still unresolved.⁸⁶ Furthermore, recent investigations of the crystallization of relatively thick (~100 nm) co-sputtered films containing Ni and Si also suggest that the θ phase can be present at room temperature after annealing.^{87, 88, 99}

In addition, the presence of the θ phase in as-deposited ultrathin Ni films on Si(111) has been shown to promote the formation of epitaxial NiSi_2 upon annealing with an alignment where the

two cubic lattices are rotated from one another by 180° around [111] (also called B-type alignment in the literature).⁴⁵

Texture can have profound effects not only on the properties of thin films but also on the thermally-induced solid-state reactions themselves. Although the texture of NiSi films has been extensively studied,^{9,69} little work has been published regarding the evolution of texture during the Ni-Si reaction. It has been established that the NiSi phase formed from 5 to 30-nm-thick Ni films on Si(001) and Si (111) exhibits an axiotaxial texture.^{9,69} This recently discovered type of texture is characterized by the alignment of planes in the film and in the substrate which share the same interplanar spacing. This preferred alignment of planes across the interface manifests itself as a fiber texture lying off-normal to the sample surface, with the fiber axis perpendicular to the planes that are aligned at the interface. Axiotaxy is believed to be responsible for abnormal grain growth at the early stages of agglomeration in which axiotaxial grains consume randomly oriented grains, since their interfacial energy is lower.^{61,100}

The present investigation focuses on comparing the reaction pathways on Si(001) and Si(111). On Si(001), the reaction is characterized by the successive inheritance of fiber textures: from Ni_2Si to θ and then, partially, to NiSi. In sharp contrast, the reaction on Si(111) involves the formation of several epitaxial textures. The θ phase is observed only in as-deposited samples. Upon annealing Ni_2Si , Ni_3Si_2 and NiSi form sequentially along with epitaxial interfacial layers.

6.2 Experimental procedure

Ni films, 30-nm-thick, were deposited at room temperature by magnetron sputtering, simultaneously on Si(001) and Si(111) substrates. In order to remove the native oxide prior to deposition, the substrates were cleaned in a dilute HF solution until the Si surface became H-terminated and hydrophobic. The Ni-Si reaction was monitored *in situ* during ramp anneals in a purified He atmosphere using time-resolved x-ray diffraction (TR-XRD)⁹⁵ performed at the X20C beamline of the National Synchrotron Light Source (NSLS) at the Brookhaven National Laboratory (BNL). As-deposited samples were annealed using linear temperature ramps from 100 to 800 °C at 3°C s^{-1} . A W-Si multilayer monochromator was used to select an energy of

6.9 keV ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) with $\Delta E/E \sim 1.5\%$. Each diffraction curve was collected using a position-sensitive detector covering a 2θ range of 14° . The incidence of the beam being fixed, the signal on different pixels of the detector comes from diffracting plane at slightly different orientations. We aligned the sample such that the x-ray beam incidence angle ω corresponds to half the 2θ angle for the center pixel of the detector. As the orientation of the diffracting plane corresponds to the bisector between the incident beam and the diffracted beam, the signal at the center of the detector corresponds to planes parallel to the sample surface, while signals measured at the extremities of the detector arise from planes tilted by $\pm 3.5^\circ$ with respect to the sample surface.

X-ray diffraction 3D reciprocal space maps (also referred to as continuous arrays of pole figures) were measured at the NSLS X6B beamline. A Si(111) monochromator was used to select the energy of the photon beam ($\lambda = 1.050 \text{ \AA}$ with $\Delta E/E \sim 0.02\%$). The sample was mounted on a four-circle diffractometer (Schultz geometry). A Princeton area detector (2084 pixels \times 2084 pixels) positioned at 16 cm from the sample, corresponding to an acceptance angle of 15° in 2θ , was used to collect the diffraction signals. Using an area detector allowed us to simultaneously acquire pole figures for a continuous range of d-spacing values, and therefore, to cover a continuous volume of reciprocal space while only performing a rotation scan around the sample surface normal (ϕ -scan). The pole figures were acquired in 1° steps in ϕ at $\chi = 45^\circ$. The radial axis of the pole figures is linearly proportional to the angle (ψ) between the sample surface normal and the scattering vector (diffracting plane orientation) while the polar angle (φ) corresponds to a rotation around the surface normal. For a pole figure acquired with a point detector in a θ_B - 2θ position ($\omega = 2\theta/2$), the χ and ϕ angles of the four circle diffractometer correspond directly to the ψ and φ angles. In contrast, the data acquired with an area detector needs to be processed to obtain the ψ and φ angles from χ and ϕ , and from the pixel positions.¹⁰¹

While each pole figure represents a hemispheric cut of reciprocal space with a $1/d$ radius, other cuts from reciprocal space are also used to analyze the results. For example, the integrated diffracted intensity over φ may be plotted as a function of ψ and d-spacing values, in order to

emphasize the presence of fiber or random textures, since no variations are observed over the summed variable φ for such texture types.

When detecting diffraction signals from very thin films, it is important to first carefully assess the intensity levels originating from the thick Si substrate. These substrate intensities are presented in a first video of pole figures available online. We show in Fig. 6.1(a) a snapshot of the video at $d = 1.818 \text{ \AA}$. As the video progresses the Si{111} ($d = 3.14 \text{ \AA}$) and {220} ($d = 1.92 \text{ \AA}$) peaks are identified. Weak intensities resulting from the interaction of the x-ray beam with the Si phonon spectrum are visible between the substrate peaks.¹⁰¹ For example, a weak cross is visible near the (220) peak in Fig. 6.1. Any featured measured from a thin film will overlap with these substrate signatures. Texture patterns were simulated using our FEP3D software. More details on the interpretation and measurement of 3D reciprocal space maps are available elsewhere.¹⁰¹

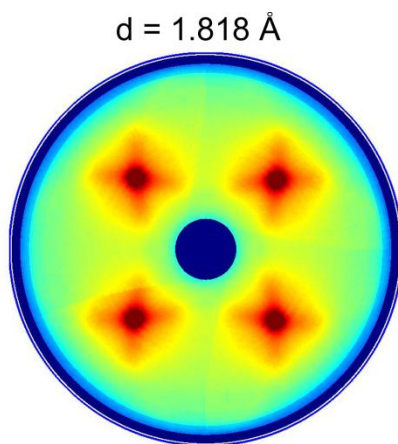


Figure 6.1 : Pole figure at $d = 1.88 \text{ \AA}$ extracted from a video of pole figures from a Si (001) substrate. The video is available online. Each frame in the video corresponds to a pole figure for a different d-spacing value (in \AA).

Transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) analyses were carried out to confirm the morphology of selected samples. Images were recorded on a JEOL-2100F microscope operated at an acceleration voltage of 200 kV. A high-angle annular dark-field detector was used in order to obtain Z (chemical) contrast in STEM. Specimens were prepared by mechanical thinning followed by ion milling. Final thinning down

to electron transparency was performed in a Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS) using Ar^+ at an energy of 5 keV at an incidence angle of 4° . Two final rounds of 5 minutes at 3 and 2.5 keV were used to minimize radiation damage artifacts and to obtain samples with relatively uniform thickness distributions.

6.3 Results

The reaction between Ni films and Si substrates was investigated using *in situ* synchrotron x-ray diffraction as well as *ex situ* three-dimensional reciprocal space maps and TEM analyses following quenches at temperatures of particular interest. Real-time XRD measurement, presented first, provide an overview of the reaction. As mentioned previously, these measurements are only sensitive to the crystallographic planes that are within $\pm 3.5^\circ$ of the sample surface. Since the films are highly textured, some phases might be difficult to observe in this very restrictive measurement geometry. We therefore present three-dimensional reciprocal space maps from quenched samples in the following subsection. These measurements permit us to determine not only the nature and orientation of the various phases formed, but also to reveal the presence of planar defects.

6.3.1 In situ characterization of the Ni-Si reaction

Figure 6.2 shows contour plots of the logarithm of the scattered x-ray intensity as a function of d-spacing values and annealing temperature during the reaction of 30 nm Ni films with Si(001) and Si(111) substrates. The three panels for each substrate correspond to three identical anneals realized using different detector positions (centered at 29° , 42° , and 55°) and different x-ray incidence angles (14.5° , 21° , and 27.5°) in order to probe a larger range of d-spacing values. For all figures in this article, scattered intensities are plotted as a function of d-spacing values (instead of the usual 2θ angles) in order to facilitate the comparison with three-dimensional space maps results acquired with different x-ray wavelengths. Fig. 6.2 reveals major differences between the phase formation sequence, temperatures, and texture on Si(001) and on Si(111).

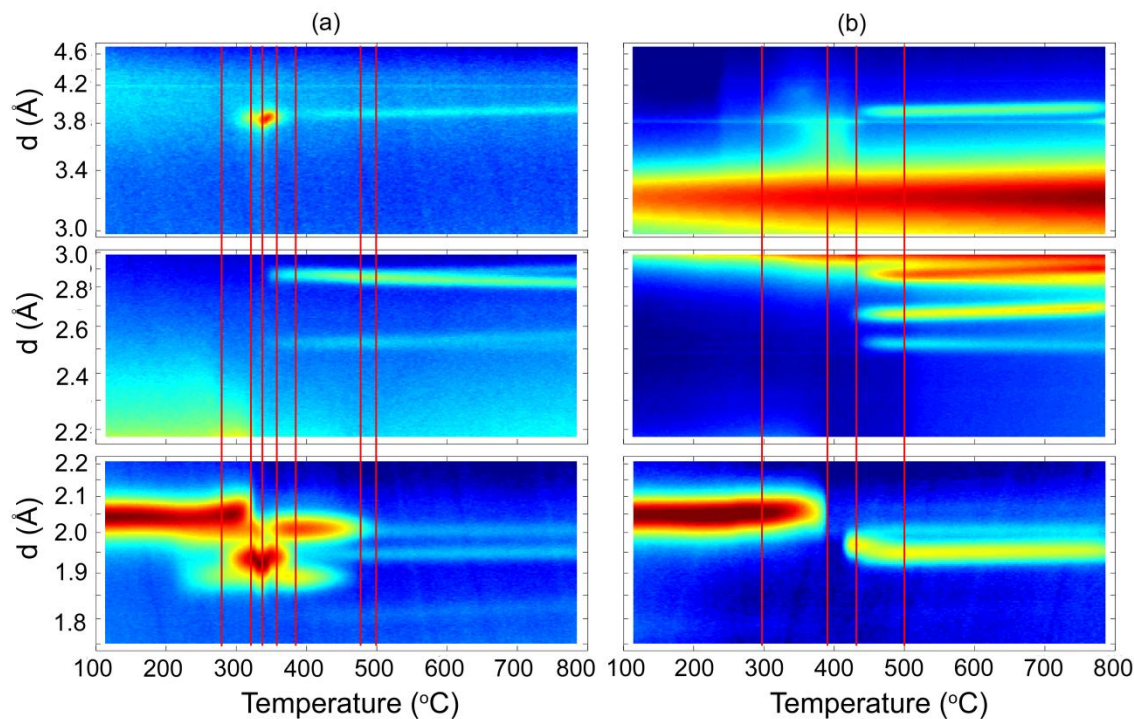


Figure 6.2 : XRD intensity contour maps ($\lambda = 1.797 \text{ \AA}$) plotted as a function of d-spacing values and annealing temperature during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ for a 30-nm-thick Ni film deposited on (a) Si(001) and (b) Si(111).

Consider first the reaction on Si(001). The Ni(111) peak at $d = 2.03 \text{ \AA}$ is visible at the beginning of the reaction. The intensity of this peak decreases slightly when annealing temperatures reach $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. This decrease is accompanied by the appearance of several peaks that could be attributed to the nucleation and growth of $\text{Ni}_2\text{Si}\{013\}$ at $d = 1.99 \text{ \AA}$ and $\{020\}$ at $d = 1.86 \text{ \AA}$. An additional peak emerges at $d = 1.91 \text{ \AA}$ when the annealing temperature reaches $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and continues to grow in intensity until $340 \text{ }^{\circ}\text{C}$. This peak originates from the $\{110\}$ planes of the θ phase, as previously reported.⁸⁶ The feature at $d = 3.8 \text{ \AA}$ is a related superlattice peak as explained below.

The θ phase grows at the expense of Ni_2Si and Si. At temperatures above $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, when the θ phase is being consumed, the two Ni_2Si peaks ($\{013\}$ and $\{020\}$) reappear simultaneously, together with multiple NiSi peaks (at $3.9, 2.9, 2.5, 2.00, 1.95$, and 1.80 \AA). The intensities of the NiSi peaks increase until the Ni_2Si phase is completely consumed at $490 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As the temperature

increases further, some NiSi peaks clearly shift towards higher 2θ angles (see, for example, the peak at 1.8 \AA) while another, at 2.9 \AA , moves towards lower 2θ angles. As previously reported,^{102,103,104} this behavior results from the highly anisotropic thermal expansion coefficients of NiSi. The phase formation sequence observed here for 30 nm films is consistent with our previous work on thinner films (10-nm-thick Ni films).⁸⁶

The reaction of 30 nm Ni films on Si(111) is presented in Fig. 6.2b. As in the previous case, the Ni(111) peak is clearly visible at $d = 2.03 \text{ \AA}$ in the as-prepared sample and in the initial stages of annealing. The Si(111) substrate peak, measured at $d = 3.14 \text{ \AA}$, is present throughout the reaction. The intensity of the Ni peaks starts to decrease as the temperature reaches approximately $280 \text{ }^\circ\text{C}$, a value $80 \text{ }^\circ\text{C}$ higher than on Si(001), and continues to decrease with increasing annealing temperature. When this peak completely disappears, slightly below $390 \text{ }^\circ\text{C}$, a weak diffraction feature emerges near $d = 3.8 \text{ \AA}$. The fact that essentially no intensity originating from the Ni-Si film is detected in this temperature range suggests the presence of either an amorphous or an extremely oriented phase that could not be detected in this measurement geometry. We show in the following section, using reciprocal space maps, that the film consists of highly-textured Ni_2Si at that stage of the reaction. Another highly textured phase, Ni_3Si_2 , appears at temperatures above $410 \text{ }^\circ\text{C}$ (peak at $d = 1.98 \text{ \AA}$). Finally, the formation of NiSi begins near $430 \text{ }^\circ\text{C}$, a value approximately $80 \text{ }^\circ\text{C}$ higher than on Si(001). This phase remains present until at least $800 \text{ }^\circ\text{C}$ during a $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ thermal ramp.

These *in situ* measurements clearly indicate that the phase formation sequence upon annealing as well as the phase formation temperatures are significantly different for Si(001) and Si(111) substrates. Since the phases are, in general, highly textured, these measurements, which are only sensitive to planes nearly parallel to the sample surface, do not provide sufficient information to explain the origin of the observed differences. We therefore present in the following section a detailed analysis of the texture of the phases formed during the reaction.

6.3.2 Texture characterization of the films

In order to precisely identify the phase formation sequence as well as to completely determine the various texture components, samples were quenched at annealing temperatures, indicated by vertical lines in Fig. 6.2, corresponding to important steps of the reactions. Reciprocal space measurements were carried out on each quenched sample as well as on as-prepared specimens.

6.3.2.1 Ni/Si (001)

Reciprocal space maps from an as-deposited 30-nm-thick Ni film on Si(001) were measured as described in Section II. The diffracted intensities are presented in a video (available online) which shows a continuous array of pole figures with decreasing d-spacing values. The measurement geometry allows for the determination of diffracted intensities for d ranging from 1.5 to 4.6 Å. Only two Ni diffraction peaks are detectable in this range: Ni (111) at 2.03 Å and Ni (200) at 1.76 Å. The next diffracting peak would be Ni(220) at $d = 1.25$ Å just beyond the measured range.

It is important to note that, because of the measurement geometry, some portions of the pole figures will not be measured during a single ϕ scan. Indeed, the center of the pole figure will be acquired only for the d-spacing value that corresponds to a diffracted beam hitting the center of the area detector. Since the center of the pole figure precisely represents the measurement geometry used in Fig. 6.1, taking into account these two complementary measurements enables one to fully determine the sample texture.

In addition to the substrate peaks, the pole figure video shows the presence of two high intensity rings, characteristic of a fiber texture, at the expected d-spacing values for Ni{200} ($d = 1.76$ Å) and Ni{111} ($d = 2.03$ Å). The radius of the ring measured on the pole figures corresponds to the angle between the diffracting planes and the sample normal. In the present case, we deduce a fiber texture with Ni(111) planes parallel to the Si(001) substrate. Fig. 6.3(a) presents the pole

figure for $d = 2.03 \text{ \AA}$, a value corresponding to the Ni(111) lattice spacing. The most intense ring is present at a ψ angle of 70.5° (the angle between two adjacent Ni{111} planes). It is important to point out that texture identification can only be validated if all planes of the Ni face-centered cubic structure appear at the correct angle. Indeed, we verify here that the ring in the Ni(200) pole figure ($d = 1.76 \text{ \AA}$) is indeed at an angle $\chi = 54.7^\circ$, the angle between {111} and {002} planes. The presence of this ring is not only consistent with the fiber texture proposed; its presence is necessary.

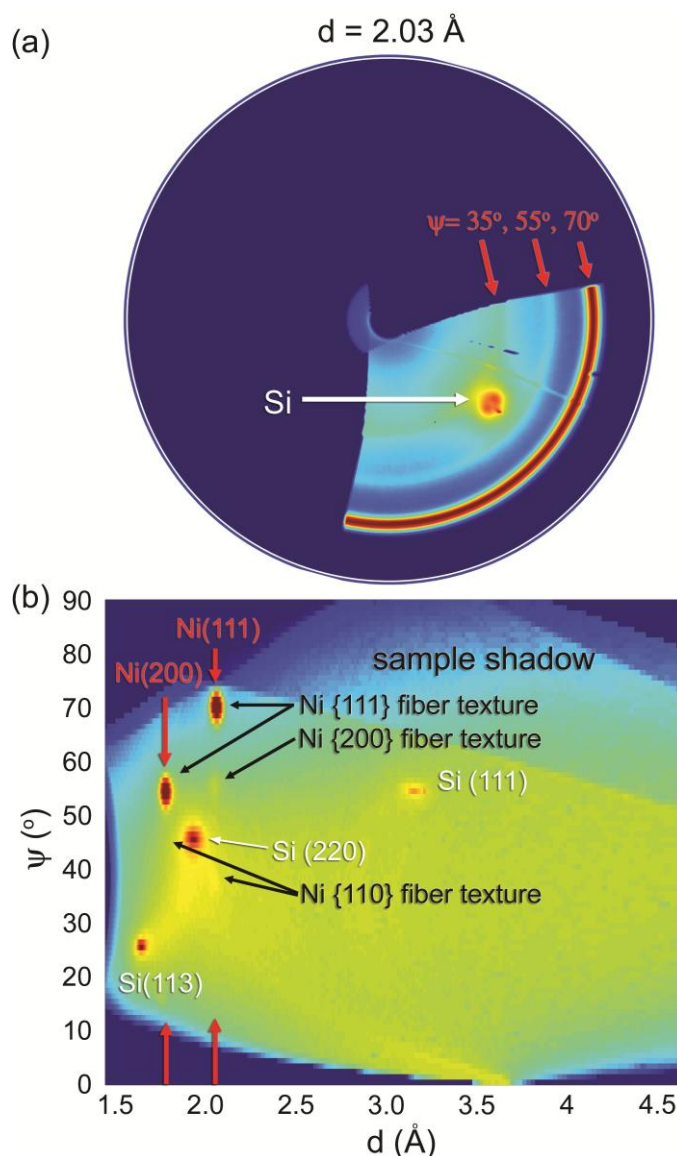


Figure 6.3 : (a) Pole figure at $d = 2.03 \text{ \AA}$ and (b) diffracted intensity contour map as a function of ψ and d from an as-deposited 30 nm Ni film on Si(001).

We also observe weak rings at $\psi = 55^\circ$ and $\psi = 35^\circ$ in the $d = 2.03 \text{ \AA}$ pole figure (diffraction from $\text{Ni}\{111\}$ planes). These correspond to $\{110\}$ and $\{200\}$ fiber textures since these planes are at angles of 35.3 and 54.7° , respectively, from $\{111\}$. The corresponding ring is not visible on the $\text{Ni}(200)$ pole figure ($d = 1.76 \text{ \AA}$), however, since the structure factor for that peak is much smaller than for $\text{Ni}\{111\}$.

Since the sample microstructure is dominated by fiber textures, the complete set of results can be conveniently plotted in a single two-dimensional graph of the integrated intensity along ϕ for a given combination of ψ and d values (Fig. 6.3(b)). In this graphical representation, a fiber texture corresponds to a spot (at specific ψ and d values). An elongation of the spot in the vertical direction corresponds to a variation of orientation along ψ observed for that fiber texture (texture “width”). In the extreme case of a random texture, a vertical line of uniform intensity would appear in this diagram. It is also important to note that integrating the signal over the azimuth angle will cause the single-crystal substrate peaks to also appear as spots. Overall, this approach allows for a very efficient assessment of the diffraction peaks and of the background intensity in the case of films exhibiting solely fiber and random textures. The low intensity stripe observed at high ψ values results from the fact that the sample shadows a portion of the detector for such steep angles whereas the dark blue regions correspond to orientations not covered in this detection geometry. Interestingly, this representation also allows for a rapid qualitative assessment of biaxial stresses in randomly-textured film, as the d spacing values would vary with the inclination angle ψ .

In addition to the substrate peaks, Fig. 6.3(b) reveals the three Ni fiber textures deduced above. The very strong $\text{Ni}\{111\}$ fiber texture results in strong $\text{Ni}(111)$ and $\text{Ni}(200)$ peaks at $d = 2.03 \text{ \AA}$, $\psi = 71^\circ$ and $d = 1.76 \text{ \AA}$, $\psi = 55^\circ$, respectively. The weaker $\text{Ni}\{200\}$ and $\text{Ni}\{110\}$ fiber textures leads to low-intensity $\text{Ni}(111)$ peaks at $d = 2.03 \text{ \AA}$ and $\psi = 55^\circ$ and 35° , respectively (Table I).

Table 6.1: Fitted Ni fiber texture components (space group: Fm3m, $a = 3.523 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Plane	d-spacing (\AA)	ψ angle for different fiber textures ($^\circ$)			Label
		{111}	{100}	{110}	
{111}	2.03	0,70	55	35	a1
{200}	1.76	55	0,90	45	a2

Using the same type of data representation, we show in Fig. 6.4 the phase and texture evolution upon annealing during the reaction of 30-nm-thick Ni films with Si(001). Each graph corresponds to a quenched sample as indicated in Fig. 6.2. Because of the large number of peaks visible in these figures, we have used a compact notation for identifying the various features. The letter indicates the nature of the material ($a = \text{Ni}$, $b = \text{Ni}_2\text{Si}$, $c = \theta$, and $d = \text{NiSi}$) whereas the number specifies the fiber texture orientation as detailed in Tables I to IV. In three samples, some substrate peaks saturated the detector (Si(220) at 334 $^\circ\text{C}$; Si(111) and (113) at 378 $^\circ\text{C}$; Si(113) at 496 $^\circ\text{C}$). The saturation occurred only in these three measurements because of a slightly different alignment resulting from the manual placement of the sample on the post (less than 0.1° in ϕ and χ). In order to reduce parasitic contributions, the ϕ values corresponding to the saturated pixels were not included in the integration over ϕ ; the substrate peaks are thus absent in these graphs. The signals arising from random or fiber-textured phases are not significantly affected by such removal (slightly lower statistics).

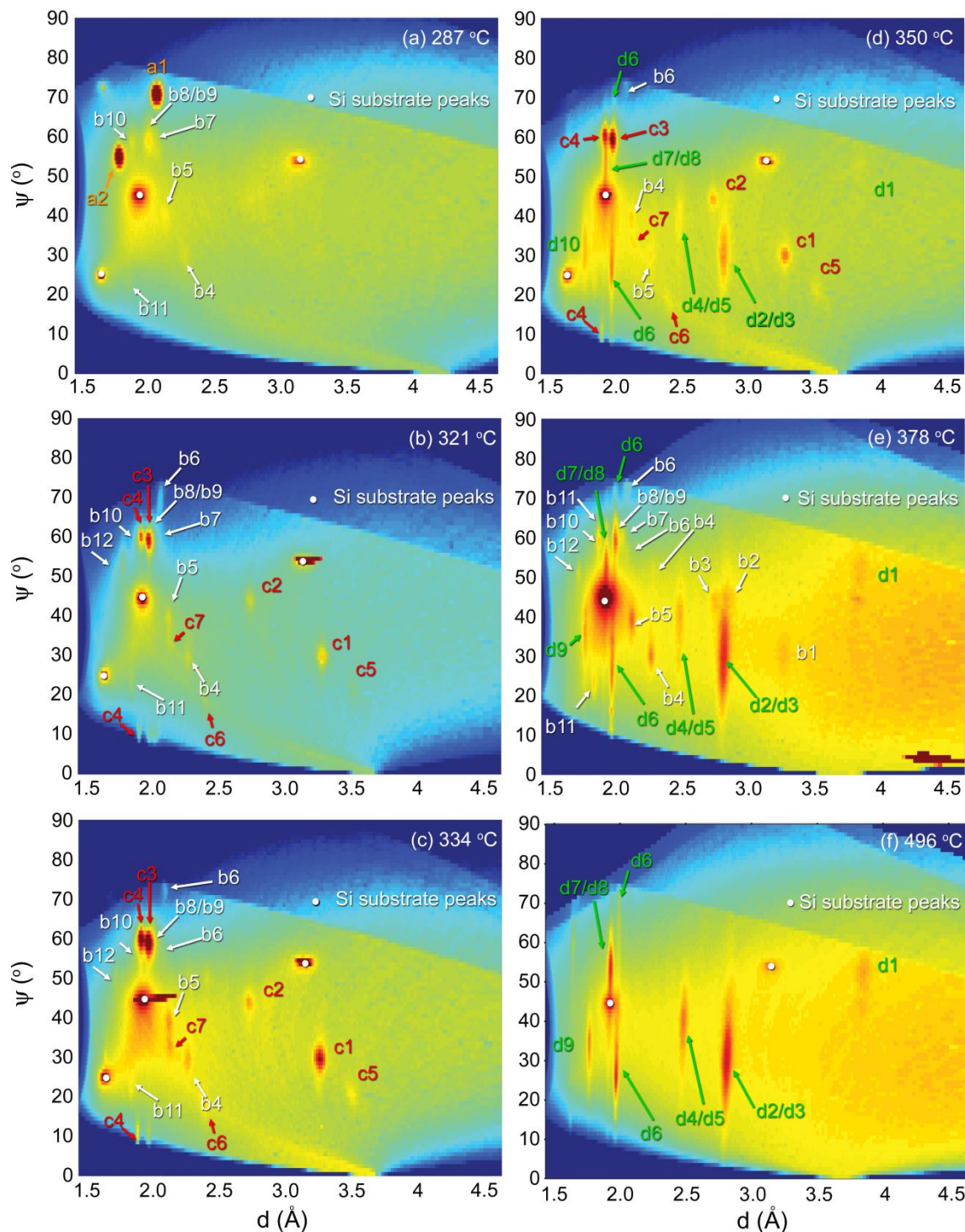


Figure 6.4 : Diffracted intensity contour map as a function of ψ and d measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at 3 °C s⁻¹ at temperatures up to (a) 287, (b) 321, (c) 334, (d) 350, (e) 378, and (f) 496 °C.

The Ni peaks are still visible after annealing at 287 °C but, as shown in Fig. 6.4(a), a Ni_2Si peak has emerged. The visible spots can be attributed to $\text{Ni}_2\text{Si}\{013\}$ and $\text{Ni}_2\text{Si}\{020\}$ fiber textures, in agreement with the peaks observed in Fig. 6.2. The angular relationships for these textures are summarized in Table II. In addition to the three fiber textures, an epitaxial phase is also present in this sample as revealed in the pole figure of Fig. 6.5 for $d = 1.93$ to 1.97 Å. This epitaxial phase has been observed previously during the reaction of ultra thin Ni films (10 nm or less).^{86,105} It is not yet possible to determine the nature of this phase due to the limited number of diffraction peaks observed. However, this phase does not correspond to any of the phases present in the Ni-Si binary phase diagram. Indeed, taken alone, the A and B peaks in Fig. 6.5 can be fitted by the θ phase. Furthermore, another peak that could be fitted to the (100) plane of the θ phase ($d = 3.26$ Å, $\psi = 55^\circ$ and $\phi = 27^\circ$) is observed in samples where the signals of the A to E peaks are maximized by doping the substrate with fluorine or carbon. The most intense peaks of the θ phase ($\{102\}$, $\{110\}$, and $\{100\}$) are all accounted for, but the three remaining peaks (C, D and E) are incompatible with that phase even when considering superlattice reflections. Also, all peaks (A to E) can be fitted to different NiSi_2 domains. However, the $\text{NiSi}_2\{111\}$ peak, which should be the most intense, is not observed. All observed peaks thus represent either a phase of unknown composition and structure or a mix of phases that may include θ but not the disilicide as it is ruled out by the absence of its most intense peak.

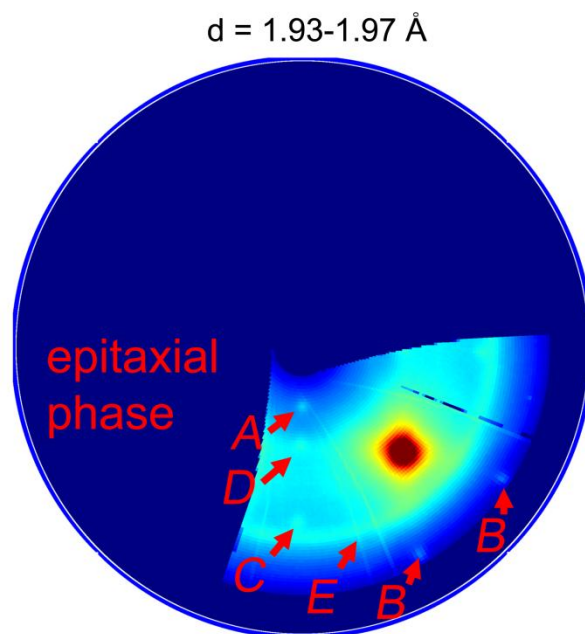


Figure 6.5 : Pole figure at $d = 1.93\text{-}1.97 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at $287 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Table 6.2: Fitted Ni_2Si fiber texture components (space group: Pnma , $a = 4.99 \text{ \AA}$, $b = 3.72 \text{ \AA}$, $c = 7.06 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Plane	d-spacing (\AA)	ψ angle for different fiber textures ($^\circ$)		$I/I_{\text{max}} \times 100$	Label
		{013}	{020}		
{011}	3.29	30	28	3.8	b1
{102}	2.88	46	90^a	7.9	b2
{111}	2.75	44, 86^a	42	17.4	b3
{112}	2.28	29, 77^a	52	34.3	b4
{103}	2.12	40	90^a	18	b5
{210}	2.06	73	56	32.8	b6
{202}	2.04	61	90^a	18.5	b7
{211}	1.99	58, 87^a	58	100	b8
{013}	1.99	0, 65	58	100	b9
{020}	1.86	58	0	35.5	b10
{113}	1.85	22, 67^a	60	15.7	b11
{203}	1.71	52	90^a	6	b12

^a Features at an angle too high to be observed

A further increase in annealing temperature, to 321°C , leads to the appearance of the θ phase (Fig. 6.4(b)) with a {110} fiber texture (see Table III for the identification of the numerous components). While we still observe weak signals from the $\text{Ni}\{111\}$ and $\text{Ni}_2\text{Si}\{013\}/\{020\}$ fiber

textures, the epitaxial phase described above is not detected anymore. The sample annealed at 334 °C (Fig. 6.4(c)) exhibits similar features except that the Ni peaks become extremely faint while the intensities of the diffracted signal from the θ phase increases. We also note the presence of superlattice peaks (c5, c6) as vacancy ordering in the non-stoichiometric θ phase occurs as previously reported.⁹⁹ As mentioned when presenting Fig. 6.2, the peak observed at $d = 3.8$ Å (with $\psi \sim 0$) is a superlattice of the (110) peak detected at 1.90 Å. All measured lattice and superlattice peaks are consistent with the presence of a {110} fiber texture.

Table 6.3: Fiber texture components for the θ phase (space group: P63/mmc, $a = b = 3.8$ Å, $c = 4.9$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$)

Plane	d-spacing	ψ angle for the {110} fiber texture ($^\circ$)	Label
{100}	3.29	30	c1
{101}	2.73	44	c2
{102}	1.97	59, 90 ^a	c3
{110}	1.90	0, 60	c4
{111} superlattice	3.54	21, 62 ^a	c5
{211} superlattice	2.41	18, 51 ^b , 72 ^a	c6
{301}	2.14	32	c7

^a Features at an angle too high to be observed

^b Feature extremely weak

At 350 °C, the Ni_2Si and the θ phases are still present while NiSi has started to form. The axiotaxial texture of this latter phase is revealed by the presence of weak arcs around the Si(220) substrate peaks (Fig. 6.6). In the present case, axiotaxial alignment occurs because the lattice

spacing of the NiSi(211) and (202) planes is the same as that for Si(220). While axiotaxy is clearly visible, we also observe NiSi grains which appear to be randomly oriented. Indeed, the overall distribution of NiSi grain orientations revealed in Fig. 6.4(d) covers a much broader angular spread in ψ than all fiber textures described previously. Still, this is far from a fully random texture which should appear as a uniform vertical line across the entire graph. The intensity of the diffracted signal is centered on a wide (013) NiSi fiber texture with a full width at half maximum intensity of about 10° (see also Figs. 6.4(e) and 6.4(f)). Table IV presents the ψ angles at which a (013) fiber texture should produce intensity for the various other planes considered.

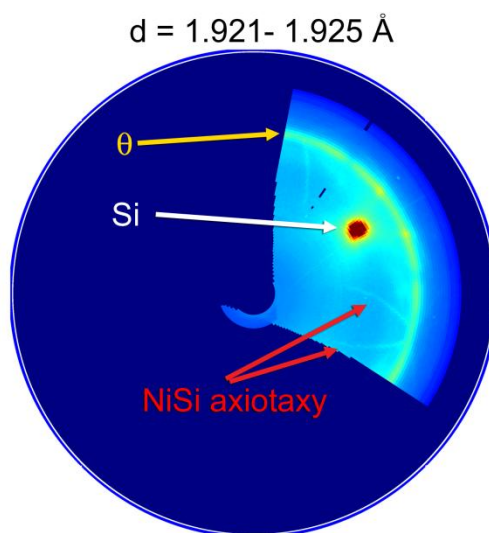


Figure 6.6 : Pole figure at $d = 1.921-1.925 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(001) during a thermal ramp at $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ at $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Table 6.4: NiSi fiber texture component (space group: Pnma, $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 3.34 \text{ \AA}$, and $c = 5.62 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Plane	d-spacing	ψ angle for {013} fiber texture ($^\circ$)	Label
{101}	3.81	52	d1
{011}	2.87	34,85 ^a	d2
{002}	2.81	26	d3
{200}	2.59	90 ^a	—
{111}	2.51	43,86 ^a	d4
{102}	2.47	38	d5
{210}	2.05	75 ^a	—
{112}	1.99	27,68	d6
{211}	1.92	56,87 ^a	d7
{202}	1.90	52	d8
{103}	1.76	32	d9

^a Features at an angle too high to be observed

The formation of NiSi from a θ phase with a 1:1 Ni:Si concentration ratio requires only a slight motion of the different atoms from their equilibrium positions. As shown in Fig. 6.7, the NiSi{013} and {020} planes correspond to the {110} planes in a deformed θ phase. However, a distortion of the θ lattice is still required to obtain the NiSi structure and an important number of different pathways could lead to that reorganization, some resulting in the tilting of the grains

with respect to the parent phase. The ones that permit both texture inheritance as well as axiotaxial alignment are favored.

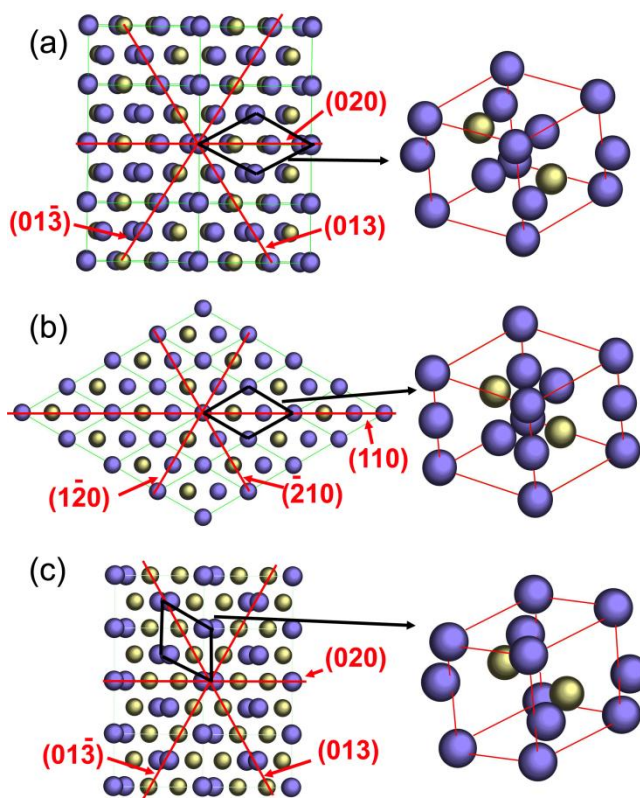


Figure 6.7 : The crystal structures of (a) Ni_2Si , (b) θ , and (c) NiSi . Dense plane are indicated with red lines. Hexagonal lattice cells presented in the right-hand side of the figure permit to highlight the similarities and differences between these phases.

At 378 °C, the θ phase is fully consumed, resulting in clear increases in the intensity of the NiSi and Ni_2Si peaks that were already present at lower temperatures. The $\text{Ni}_2\text{Si}\{013\}/\{020\}$ fiber texture is directly inherited from the $\theta\{110\}$ fiber from which it regrows. At 496 °C, only the NiSi peaks remain, with the same axiotaxial texture as observed after annealing at 378 °C.

In summary, fiber textures are observed throughout the reaction of Ni with $\text{Si}(001)$. Even when NiSi forms with an axiotaxial texture, it is convoluted with a broad inherited fiber texture.

6.3.2.2 Ni/Si(111)

The phase formation sequence as well as the textures of the phases that appear during the reaction of thin Ni films with Si(111) substrates are much different from what is observed on Si(001). Indeed, while fiber textures dominate on Si(001), nickel silicides formed from Si(111) primarily exhibit epitaxial textures.

Selected pole figures from an as-deposited 30-nm-thick Ni film on Si(111) are presented in Fig. 6.8. Panels (a) and (c) correspond to signals from Ni{200} and {111} planes, respectively, while the d-spacing values in panel (b) are chosen to reveal the $\theta\{102\}$ peaks. Fig. 6.8(d), which shows the orientation of the Si substrate planes, is used to explain the orientation of the observed epitaxial textures. The data indicates that the as-deposited film is composed of a mixture of fiber, epitaxial, and random Ni grains. The Ni{111} fiber texture, labeled F1 on the pole figures, is characterized by rings at 70° on the Ni{111} pole figure and at 55° on the Ni{200} pole figure. The Ni{200} fiber texture, labeled F2, displays a ring at 55° on the Ni{111} pole figure. The as-deposited sample also contains two types of Ni epitaxial textures. A first type, with the strongest signal, is observed as intensity variations within the rings in Fig. 6.8(a) and (c). These variations correspond to interfacial alignments of the Ni(111) and Si(111) planes. Indeed, for both cubic crystals, the $(1\bar{1}0)$, $(2\bar{1}\bar{1})$, and $(1\bar{2}1)$ planes are perpendicular to the interface. In the observed alignment, Ni($1\bar{1}0$) planes are not parallel to Si($1\bar{1}0$). The Ni grains are rotated 30° with respect to this expected alignment. Indeed, the Ni($2\bar{1}\bar{1}$) or Ni($1\bar{2}1$) planes that are oriented at 30° from the $(1\bar{1}0)$ Ni planes, are parallel to the Si($1\bar{1}0$) plane within $\pm 10^\circ$. These orientations correspond to a lattice mismatch of more than 10% ($d_{Ni(2\bar{1}\bar{1})} = 1.44 \text{ \AA}$, $d_{Ni(3\bar{3}0)} = 1.28 \text{ \AA}$). An alignment between Ni($1\bar{1}0$) and Si($1\bar{1}0$), would have provided a much better match with an expected deformation of less than 3% ($d_{Ni(2\bar{2}0)} = 1.25 \text{ \AA}$, $d_{Ni(3\bar{3}0)} = 1.28 \text{ \AA}$). The presence of the intermediate layer described below between the substrate and the Ni film may be responsible for the observed texture. A second type of Ni epitaxial texture, corresponding to the weaker spots and lines visible inside the fiber rings in Fig. 6.8(c), results from the formation of 111 twins within the first epitaxial Ni texture described above. The observed plane misorientation in the first component produces the elongated patterns located towards the center of the pole figure for the twinned grains.

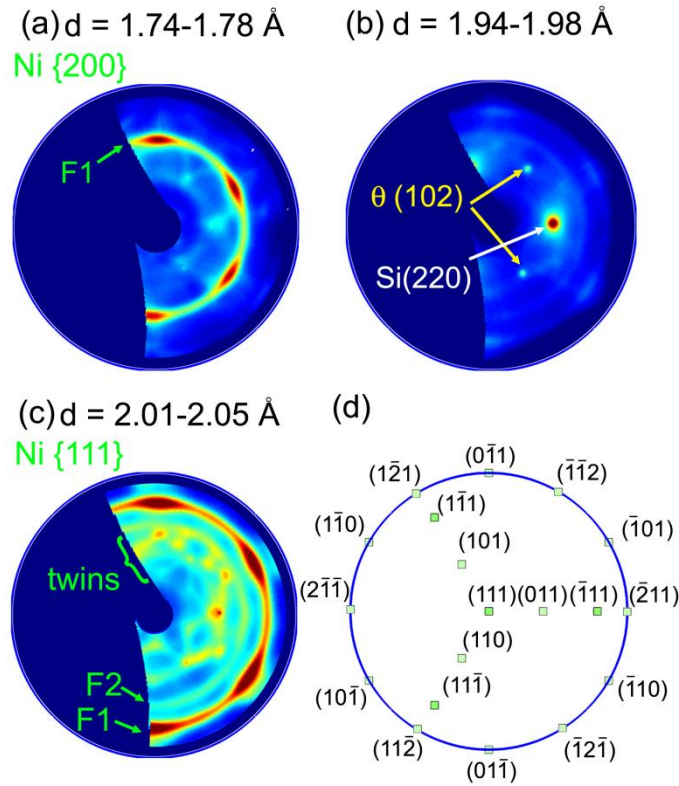


Figure 6.8 : Pole figure at (a) 1.74-1.78 \AA , (b) 1.94-1.98 \AA , and (c) 2.01-2.05 \AA from an as-deposited 30-nm-thick Ni film on Si(111). (d) Schematic of the orientation of the Si substrate poles.

The well-defined spots visible in Fig. 6.8(b) stem from an epitaxially aligned phase which can only be positioned at the interface with the single-crystal Si(111) substrate. The maximum diffracted intensity from these epitaxial peaks is observed at $d = 1.96 \text{ \AA}$, which is consistent with the most intense peak of the θ phase, $\{102\}$. This would then imply that $\theta(001)$ be parallel to Si(111) and $\theta(110)$ ($d = 1.90 \text{ \AA}$) to Si($\bar{2}02$) ($d = 1.92 \text{ \AA}$). Consequently, the $\{110\}$ and $\{100\}$ peaks are impossible to detect in this measurement since they would be located $\psi = 90^\circ$. This assignment is consistent with the lack of epitaxial peaks at any other d -spacing value in the measured range. As mentioned in the introduction, this phase had previously been observed in as-deposited ultrathin Ni films on Si(111).⁴⁵

The $\text{NiSi}_2(220)$ peaks also nearly match the orientation of the peaks at $d = 1.96 \text{ \AA}$. The peaks should however be centered at 1.92 \AA while intense (111) peaks should appear at 3.13 \AA , where no intensity is detected. Similarly, the $\text{Ni}_2\text{Si}(211)$ peak could match the observed epitaxial orientations but the maximum intensity should be at 1.99 \AA , instead of 1.96 \AA , whereas multiple other expected peaks from other families are not present. These planes are easily detected in annealed samples containing Ni_2Si . The diffraction peaks observed at $d = 1.96 \text{ \AA}$ thus likely originate from the metastable θ phase.

As expected, the six-fold symmetry axis of the θ phase is aligned with the $\text{Si}(111)$ three-fold axes. Consequently, there is a good match at the interface between $\theta(110)$ ($d = 1.90 \text{ \AA}$) and $\text{Si}(\bar{2}02)$ ($d = 1.92 \text{ \AA}$) planes. As mentioned earlier the Ni grains are rotated by 30° from the expected alignment with Si and, thus, with θ . The large angular spread in ϕ for epitaxial Ni points towards an alignment of poor quality. Since film deposition occurs in kinetically-constrained conditions, limited diffusion can lead to the formation of grains in orientations different from the lowest-energy configurations. We observe in Fig. 6.7(b) that the planes perpendicular to the $\theta(001)$ surface containing Si (identified with red lines) form a 30° angle from those containing only Ni atoms. Those latter planes form the hexagonal lattice structure as described in Fig. 6.7 (b) while the plane containing Si is the long diagonal. This suggests that incoming Ni atoms could favorably attach to the Si atoms in the adjacent θ phase even though a better periodicity match could result from a preferred attachment to Ni grains.

Further annealing, to 296°C , leads to the appearance of two new epitaxial components in addition to the already described Ni fiber and epitaxial textures: a strong epitaxial Ni_2Si texture and an unidentified epitaxial Ni_xSi_y phase (details below). A careful analysis of the data in Fig. 6.9 reveals that the $\text{Ni}_2\text{Si}\{100\}$ planes are parallel to $\text{Si}(111)$ whereas $\text{Ni}_2\text{Si}\{013\}$ or $\text{Ni}_2\text{Si}\{020\}$ are parallel to $\text{Si}(\bar{1}01)$. We can also deduce that $\text{Ni}_2\text{Si}\{013\}$ and $\{020\}$ planes are parallel to $\theta\{110\}$ as shown in Fig. 6.7. This strong texture inheritance from the θ phase to Ni_2Si has also been observed on $\text{Si}(001)$ ⁸⁶ since only a small distortion of the lattice is necessary to form Ni_2Si from the θ phase in this orientation, as depicted in Fig. 6.7.

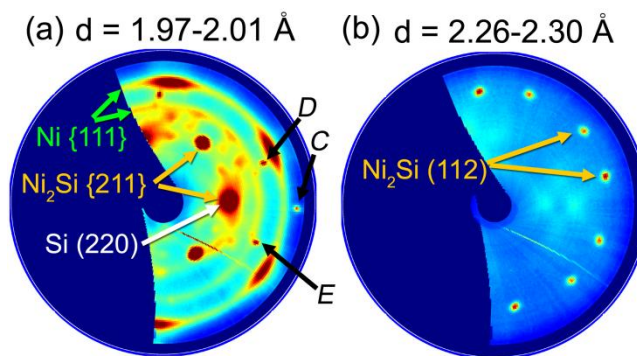


Figure 6.9 : Pole figures at (a) $d = 1.97\text{-}2.01 \text{ \AA}$ and (b) $2.26\text{-}2.30 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(111) during a thermal ramp at $3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at $296 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Other peaks that cannot be attributed to either the Ni_2Si or θ crystal structures are observed in Fig. 6.9(a) and identified as C, D and E. Those peaks appear in the same relative orientation with respect to the substrate than the epitaxial peaks that could not be fitted to the θ phase on Si(001): C is oriented close to Si{111} while D and E are near {225}. This reinforces the hypothesis that, on Si(001), the epitaxial spots observed at $287 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arise from two phases, the epitaxial θ phase and another phase that leads to the appearance of the C, D, E peaks.

In the sample annealed at $388 \text{ }^{\circ}\text{C}$, very little Ni remains while Ni_2Si is still detected with the same strong epitaxial texture. The video of pole figures (available online) also reveals the presence of additional peaks that move inwards on the pole figure with decreasing d-spacing values. Although much weaker, these peaks were also observed for the sample annealed at $296 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Both the orientation and the periodicity (lattice spacing) of the planes associated with this phase are changing simultaneously and continuously with d . In order to better visualize the trajectory of this peak at $\varphi = 60^{\circ}$ moving inwards on a series of pole figures, we selected a region of reciprocal space defined by a summation over $55 < \varphi < 65^{\circ}$ and plotted the diffracted intensity for each ψ and d values as a function of $1/d_{\parallel}$ vs. $1/d_{\perp}$ in Fig. 6.10. The $1/d_{\parallel}$ and the $1/d_{\perp}$ axes correspond respectively to the projection of the inverse of the plane periodicity on the interface and on the sample normal. This graph presents an undistorted image of reciprocal space since the lengths of reciprocal space vectors are proportional to $1/d$. Dark blue regions correspond to regions where no signal is acquired. We have indexed the Ni_2Si peaks in Fig. 6.10 as either type

A or B depending if the epitaxial alignment corresponds to $\text{Ni}_2\text{Si}\{020\}$ or $\{013\}$ parallel to $\text{Si}(\bar{1}01)$.

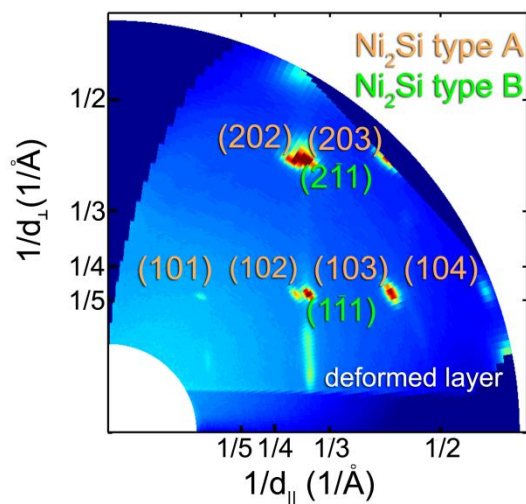


Figure 6.10 : Diffracted intensity contour map, summed over φ between 55° and 65° , as a function reciprocal space coordinates $(1/d_{\parallel})$ and $(1/d_{\perp})$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(111) during a thermal ramp at 3°C s^{-1} at 388°C .

The diffraction peak that is broadly elongated in the direction perpendicular to the sample surface (near $1/d_{\parallel} = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ and $1/d_{\perp} = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) corresponds to the features that are moving in the video of pole figures. We attribute this behavior to the presence of planar defects, parallel to the surface, that induce non-uniformities in the interplanar spacing values perpendicular to the surface while their alignment remains essentially unperturbed. As a result, the diffraction conditions perpendicular to the surface are relaxed and lead to an elongation of the peak in that direction.

The center of all the stretched lines can be fitted with a cubic lattice ($a=5.4\text{ \AA}$) of similar size than the Si ($a=5.43 \text{ \AA}$) or NiSi_2 ($a=5.42\text{ \AA}$) lattice. The orientation relationship between this lattice and the Si substrate lattice corresponds to a 180° rotation around the $[111]$ direction. This type of orientation relationship has been observed when NiSi_2 is grown on Si(111).⁴⁵ The signal observed cannot be assigned simply to either Si or NiSi_2 because multiple forbidden diffraction peaks for those structures are present.

TEM and STEM micrographs from the sample annealed at 388 °C presented in Fig. 6.11(a) and 11(b) reveal the presence of three layers on the Si substrate. The very thin top layer corresponds to unreacted Ni. The second layer, about 40 nm thick, is Ni_2Si . Convergent beam electron diffraction (not shown) confirms the Ni_2Si identification and is consistent with the fact that the most intense XRD peaks originate from this phase. The Z-contrast image in Fig. 6.11(b) indicates that the third layer has a Si content between that of Si and Ni_2Si . A high-resolution micrograph (Fig. 6.11(c)) shows that the periodicity of this layer in the direction perpendicular to the interface is similar to that of Si but that it contains a large number of planar defects. Consistent with the XRD data in Fig. 6.10, a Fourier transform of the portion of the high-resolution TEM image containing the defective sublayer reveals peaks that are stretched in the direction perpendicular to the interface. Since the lattice spacing in this layer is similar to that of Si and NiSi_2 , we believe that the defects form as a result of the diffusion of Ni atoms into the Si lattice which triggers a structural rearrangement of atoms. We attribute the presence of forbidden NiSi_2 peaks to a break in periodicity associated with the presence of a high density of planar defects parallel to the interface.

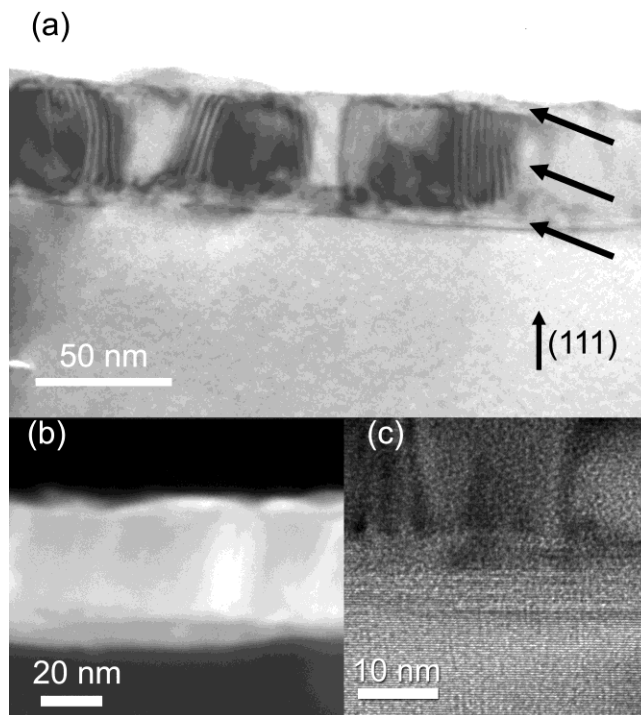


Figure 6.11 : (a) Bright field 111 XTEM image, (b) STEM image in Z-contrast mode, and (c) high resolution image from a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at 388 °C using a thermal ramp at 3 °C s⁻¹.

The sample annealed at 430 °C still exhibits weak signals arising from the defective layer described above. Nevertheless, the most intense diffraction features are now attributed to epitaxial Ni₃Si₂. Fig. 6.12(a) and 6.12(b) present the diffracted intensities in the two perpendicular planes of reciprocal space illustrated in Fig. 6.12(c). Direct measurements in Fig. 6.12 permit to identify a primitive monoclinic lattice with lattice constants $a = 7.99 \pm 0.05$ Å, $b = 7.0 \pm 0.1$ Å and $c = 7.99 \pm 0.05$ Å with $\beta = 83^\circ$. Since the values for a and c are similar, we can also associate this phase to an orthorhombic lattice with $a = 12.0$ Å, $b = 10.6$ Å, and $c = 7.0$ Å, which is, within experimental uncertainty, in agreement with the tabulated Ni₃Si₂ lattice parameters ($a=12.22$ b=10.80, $c=6.924$).³⁰ TEM micrographs in Fig. 6.13 indicate the presence of two layers (white arrows in Fig. 6.13(a)). The top layer is Ni₃Si₂ as confirmed by the periodicities measured in the high resolution images (Fig 6.13. (b)); the wide periodic stripes observed at about 50° from the interface have a periodicity of 8 Å corresponding to the (110) planes. This

phase occupies the entire thickness of the film except for a thin, non uniform layer at the interface. Ni_3Si_2 is directly in contact with silicon in some areas (Fig. 6.13(c)).

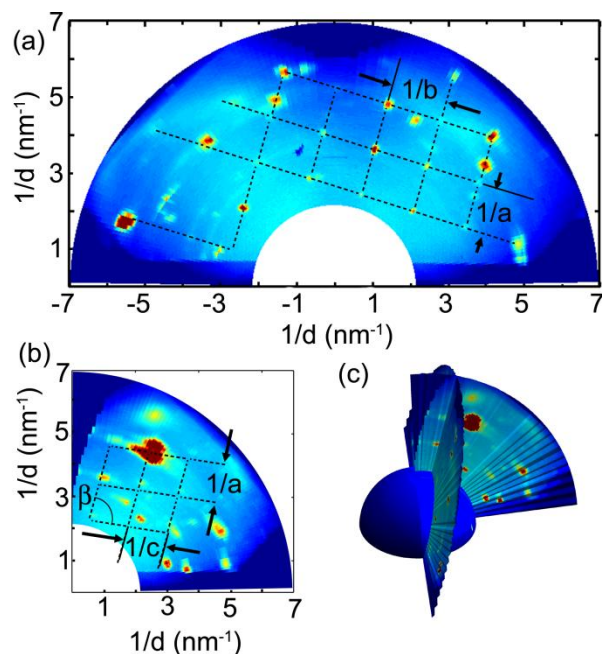


Figure 6.12 : (a) and (b) Diffracted intensity as a function of reciprocal space coordinates for the two cuts indicated in (c) from a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at 430 °C using a thermal ramp at 3 °C s⁻¹. A video available online allows for a better visualization of the orientations in reciprocal space.

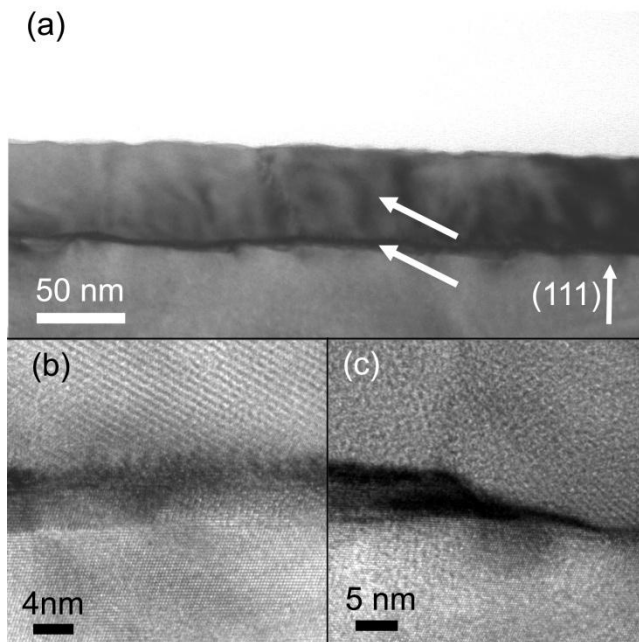


Figure 6.13 : (a) Bright field XTEM image, (b) and (c) HR-TEM images corresponding to different areas in the sample from a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at 430 °C using a thermal ramp at 3 °C s⁻¹.

Most of the diffracted signal from the sample annealed at 496 °C can be attributed to axiotaxial NiSi as revealed in Fig. 6.14(a) by the presence of discontinuous circles. We note the presence of two families of axiotaxial features. The first one is centered on the Si{220} poles while the second type is centered on twinned Si{220} poles (180° around the [111] direction). This observation indicates that NiSi nucleates at the interface or within the defective region described earlier. Some remaining traces of Ni₃Si₂ could still be detected in the pole figure at $d = 3.18 \text{ \AA}$ (Fig. 6.14(b)) and in the video available online. No clear sign of texture inheritance between Ni₃Si₂ and NiSi, or from the Ni₂Si to the NiSi is observed.

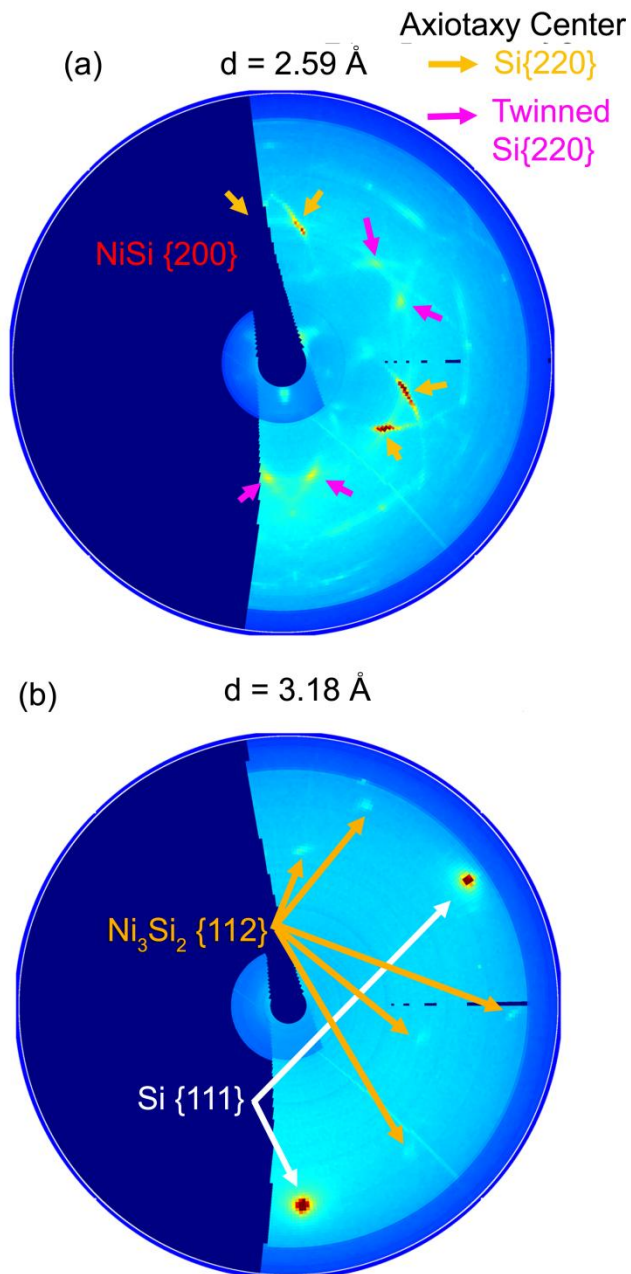


Figure 6.14 : Pole figure at (a) $d = 2.59 \text{ \AA}$ (corresponding to $\text{NiSi } (200)$ planes) and (b) $d = 3.18 \text{ \AA}$ measured following the reaction of a 30-nm-thick Ni film with Si(111) annealed at $496 \text{ }^\circ\text{C}$ using a thermal ramp at $3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$.

In summary, the phase formation sequence on Si(111) is characterized by the appearance of multiple epitaxial phases. The as-prepared Ni samples contain as a small amount of θ whereas the initial stages of the annealing process lead to the formation of epitaxially-textured Ni_2Si along

with other very thin epitaxially-aligned interfacial layers that may contain NiSi_2 . Once the formation of Ni_2Si has completely consumed Ni, Ni_3Si_2 grows with an epitaxial texture while the complete consumption of Ni_2Si triggers the formation of NiSi .

6.4 Discussion

The results presented in the previous section clearly indicate that the orientation of the crystalline Si substrate strongly affects the reaction pathways, thereby altering the phase formation sequence upon annealing. On Si(001), the reaction begins with the formation of fiber-texture Ni_2Si grains together with an epitaxial phase. The metastable fiber-texture θ phase then grows from Ni_2Si and Si, inheriting the Ni_2Si texture, and eventually decomposes into Ni_2Si and NiSi , when the later phase can nucleate. Ultimately, NiSi consumes Ni_2Si . The NiSi texture is a convolution of an axiotaxial texture and a wide fiber texture inherited from the previous phases. In sharp contrast, the reaction on Si(111) is characterized by the appearance of multiple epitaxial phases. The metastable, hexagonal θ phase, detected in small amounts in the as-prepared samples, is consumed by the formation of epitaxially aligned Ni_2Si grains along with another unidentified epitaxial layer and an interfacial layer containing planar defects. Ni_3Si_2 forms once the Ni is completely consumed by Ni_2Si , while NiSi appears when Ni_2Si is consumed by Ni_3Si_2 . All phases formed on Si(111) exhibit epitaxial textures except for axiotaxial NiSi .

The significant differences in the phase formation sequence on the two substrates triggers important questions. The most obvious refers to understanding why the θ phase forms only during the reaction of Si(001) whereas Ni_3Si_2 appears in significant amounts only on Si(111). Furthermore, the significant difference in the NiSi formation temperature on the two substrates has to be discussed. This difference is particularly important for the formation of NiSi contacts on 3D structures, where faceting is often observed.

On Si(001), the formation of the θ phase occurs in a Si-rich Ni_2Si layer because its free energy is lower than for a mixture of Ni_2Si and Si, and because its nucleation is easier than for NiSi or Ni_3Si_2 .⁸⁶ We plot in Fig. 6.15 a diagram of free energy vs. composition for the phases that might be observed during the Ni-Si reaction.⁸⁶ The curves for the stoichiometric phases, such as Ni_2Si ,

are narrower than those for the non-stoichiometric phases, such as θ . The θ phase provides a lower free energy than a Si-rich Ni_2Si . However, as indicated by the tie lines between the free energy curves for the various phases, an equilibrium mixture of Ni_2Si with Ni_3Si_2 or NiSi has an even lower free energy than with the θ phase. We explain the formation of θ by texture inheritance from the Ni_2Si to the θ phase which provides a lower barrier to the nucleation of the θ phase compared to the restructuring required to form the two other phases.

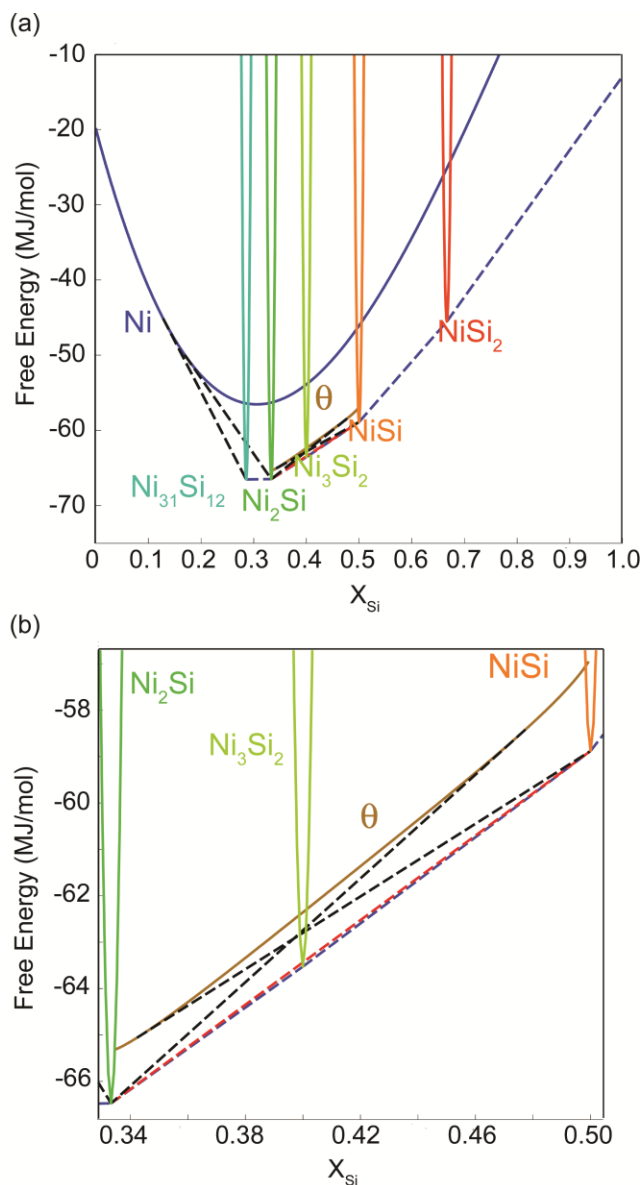


Figure 6.15 : (a) Free energy diagram of the Ni-Si phases as a function of the composition at 300 °C. (b) Close up on the $x = 0.34$ to 0.50 composition region of the diagram presented in (a).

The θ phase is not observed on Si(111) once Ni_2Si forms. This can be the result of kinetic or thermodynamic limitations. Consequently, the absence of θ during annealing on Si(111) can be due to several factors: (i) the interface is compositionally more abrupt than on Si(001), (ii) the Ni_2Si phase at the interface is richer in Ni than on Si(001) for kinetic reasons, (iii) the interfacial layer between Ni_2Si and Si(111) is different than that on Si(001) and is more stable than for the θ phase.

First, if the interface is more abrupt than on Si(001), the composition allowing the θ phase to form is present over a smaller volume which could eventually become smaller than the critical nucleus size. Since the observed epitaxial alignment has the potential of providing a much sharper interface than a fiber texture for which a periodic matching between the atoms of the different phases at the interface is possible, this condition is likely. Second, because of the observed texture inheritance on Si(001), we expect that the θ phase should form on the Ni_2Si side of the interface. On Si(001) the interface consists of the Ni_2Si densest planes, (020) or (013), while on Si(111) those planes are perpendicular to the interface. The denser interface on Si(001) may lead to a faster reaction rate and therefore a smaller concentration of Ni in the Ni_2Si phase near the interface, allowing for the formation of θ . Third, the nature of the epitaxial phase may inhibit the formation of the θ phase if it has a lower free energy. While not definitive, our data suggests that NiSi_2 may be present at the interface on Si(111). If this is the case, it is possible that an equilibrium mixture of Ni_2Si and NiSi_2 has a lower free energy than for the θ phase therefore inhibiting its formation. In summary, various factors could contribute to the absence of the θ phase on Si(111) during the reaction: the sharpness of the interface, the reaction kinetics, or the presence of an additional phase at the interface with a lower free energy.

As mentioned earlier, the Ni_3Si_2 phase forms only during the reaction on Si(111). Furthermore, the formation of Ni_3Si_2 on Si(111) occurs at a higher temperature than that for the appearance of the θ phase on Si(001), and it is observed only once the supply of Ni is exhausted. The Ni fraction in the Ni_2Si layer can therefore only decrease as the reaction proceeds. Because of the higher temperatures, we propose that sufficient energy is available on Si(111) to overcome the

barrier for the nucleation of Ni_3Si_2 . Since this phase provides a lower free energy than the θ phase, its formation thus prevents the appearance of θ on Si(111). Another factor that may contribute to the formation of Ni_3Si_2 on Si(111) is the presence of an interface between Ni_2Si and a layer containing a large number of defects compared to a $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ interface on Si(001). When thicker films (500 nm) react on Si(001),⁸ the formation of Ni_3Si_2 at the $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ interface is observed following an anneal at about 600 °C with a 3°C/s ramp rate. In thinner films, the $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ interface is not present anymore at this temperature as Ni_2Si is then fully consumed (in the case studied here only NiSi subsists) and therefore Ni_3Si_2 is not observed. Since the difference in free energy between that of an equilibrium mixture of Ni_2Si and NiSi and that of Ni_3Si_2 is relatively small (Fig. 6.15), it is not surprising that the nucleation of Ni_3Si_2 occurs at relatively high temperatures at a $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ interface. In classical nucleation theory, the height of the nucleation barrier depends on the ratio of the interface energy needed to create the nucleus over the volume free energy gained by forming the new phase. Therefore the smaller the free energy gained the larger the barrier. Our observations therefore suggest that the free energy gain for the formation of Ni_3Si_2 is smaller at a $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ interface compared the case where Ni_2Si is in contact with an interfacial layer containing a large number of planar defects.

Finally, the delayed formation of NiSi on Si(111) can be attributed to observed sequential layer-by-layer reaction pathway which is typical of diffusion limited reactions, as apposed to the nucleation controlled reactions on Si(001). Indeed, in bulk Ni-Si diffusion couples, Ni_3Si_2 and Ni_2Si both grow faster than NiSi .^{5,37} Therefore, as long as Ni_3Si_2 or Ni_2Si are growing and have not reached the critical thickness at which NiSi could start growing in parallel ($\sim\mu\text{m}$), NiSi will not form. A sequential phase formation is then observed with NiSi growing out of Ni_3Si_2 only when Ni_2Si is exhausted. On Si(001), NiSi forms rapidly from the decomposition of the metastable θ phase as soon as nucleation becomes possible. Once the θ phase is fully consumed, NiSi grows further from Ni_2Si and Si following a diffusion limited reaction. This occurs solely when the Ni supply is exhausted and the growth of Ni_2Si is not further possible. We find that upon annealing of thicker Ni films (> 50 nm of deposited Ni) with a 3°C/s ramp rate,⁸ Ni is left after the decomposition of the θ phase and Ni_2Si then grows at the expense of NiSi until the Ni supply is exhausted simply because of a faster growth rate for Ni_2Si .^{5,37} Ni_3Si_2 is not observed for

the reaction on Si(100) because of the difficulty to nucleate this phase at an $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ interface. Indeed, the nucleation of NiSi from θ at low temperature eliminates the possibility to nucleating Ni_3Si_2 before Ni_2Si is fully consumed. For the film thickness selected here, the Ni_2Si layer is fully consumed at temperatures well below the 600 °C required for the nucleation of Ni_3Si_2 at the interface of interest. The easy nucleation of NiSi from the θ phase for the reaction sequence on the Si(100) substrate thus leads both to a much lower formation temperature for NiSi and to the absence of Ni_3Si_2 compared to the reaction on Si(111) substrates. Overall, our results provide evidence that the ability to nucleate phases can be mediated through texture inheritance and by the presence of specific interface structures and compositions.

6.5 Conclusion

We have shown that the thermally-induced solid-state reaction of Ni thin films with Si is strongly affected by the substrate orientation. Most phases observed on Si(001) inherit the fiber texture of the preceding phase while epitaxial textures dominate on Si(111). These different textures lead to distinct interfaces, which, in turn, markedly affect the reaction pathways.

The θ phase, which plays a critical role on Si(001), is present in as-deposited samples on Si(111) but not at later stages of the reaction. The nature of the interface between Ni and Si(111) inhibits the nucleation of the θ phase probably because of a sharper interface, different reaction kinetics, or the presence of an interfacial layer of a different nature. Instead, Ni_3Si_2 forms on Si(111). In this case, excluding for the presence of a very thin interfacial layer, the phase formation is sequential, Ni_2Si followed by Ni_3Si_2 and then by NiSi.

Globally, we have also shown that a complete survey of the reciprocal space is required for characterizing these highly textured thin films reactions by x-ray diffraction. Furthermore, the influence of the interface on the nucleation of phases appears to be a critical factor in the determination of the phase formation sequence.

Acknowledgements

The authors acknowledge Roy Carruthers for film deposition as well as Elaine Dimasi and Jean Jordan-Sweet for technical assistance the X6B and X20C Beamline of the NSLS, respectively. This work was in part supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Canada Research Chair program, and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies. The research was carried out in part at the NSLS, Brookhaven National Laboratory, supported by the U.S. D.O.E., Division of Materials Sciences and Division of Chemical Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

CHAPITRE 7

DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de cette thèse de doctorat, nous avons étudié la réaction entre le Ni sous forme de couches minces et le Si. Nous avons tout d'abord présenté la technique de caractérisation développée pour déterminer l'impact de la texture sur la réaction. Nous avons ensuite décrit la réaction entre 10 nm de Ni et un substrat de Si(001). La réaction débute par la formation du Ni_2Si et d'une phase épitaxiale à l'interface. Par la suite, une phase métastable, θ , est observée. Cette phase se forme en héritant la texture de fibre de la phase parente Ni_2Si . Lors sa décomposition on observe une croissance simultanée de Ni_2Si et de NiSi . Dans un troisième temps, nous avons montré que la réaction celle sur Si(111) était très différente de la réaction ayant lieu sur Si(001). À l'exception de fines couches à l'interface, la croissance des phases est séquentielle sur Si(111) : dans l'ordre on observe Ni, Ni_2Si , Ni_3Si_2 et NiSi . La phase θ n'est pas observée une fois la réaction débutée. Dans ce chapitre, nous reviendrons tout d'abord sur l'approche expérimentale en identifiant les observations marquantes et des avenues pour le développement futur. Nous discuterons ensuite de la réaction entre le Ni et le Si ainsi que de l'influence que la texture peut avoir sur celle-ci. Par la suite, nous discuterons des conséquences possibles de nos observations sur l'implémentation des siliciures de nickel dans des circuits électroniques.

7.1 Approche expérimentale : discussion et perspectives

La caractérisation complète de l'espace réciproque est inhérente à la disponibilité croissante des détecteurs linéaires et matriciels ainsi que d'ordinateurs de table puissants. Comme nous l'avons démontré, en utilisant ces types de détecteurs, de simples balayages angulaires permettent de sonder facilement et efficacement l'ensemble du réseau réciproque. Dans cette thèse, nous avons aussi présenté des logiciels développés pour mieux visualiser l'ensemble des informations recueillies lors de ce type de caractérisation. Nous avons démontré qu'il est alors possible d'identifier la texture de plusieurs phases présentes dans un même échantillon, de détecter la présence de défauts plans, de caractériser des variations d'espacements interplans dues à la

présence de contraintes ou inhérentes à la composition des phases et de caractériser la diffusion thermique des rayons X. Revenons donc sur chacun de ces types d'observation pour mieux décrire les avancées réalisées et les perspectives d'application ou d'amélioration.

7.1.1 Texture et identification de phase

Le but premier du développement de cette technique était de pouvoir caractériser efficacement la texture de couches minces contenant plusieurs phases. En sondant un volume tridimensionnel de l'espace réciproque, on dispose de toute l'information nécessaire pour déterminer la nature des phases présentes ainsi que leur texture. Par exemple, nous avons pu déterminer que la phase θ ayant une texture de fibre $\{110\}$ se forme sur Si(001). En utilisant une géométrie de mesure où seuls les plans ayant une orientation parallèle à la surface diffractent, un seul pic de diffraction est observé et ne permet pas de distinguer s'il s'agit de la phase θ ou du Ni_3Si_2 . En caractérisant, l'ensemble de l'espace réciproque nous avons pu confirmer qu'il ne s'agissait pas de Ni_3Si_2 mais bien de la phase θ par l'observation d'une série d'anneaux dont les emplacements dans l'espace réciproque sont cohérents avec la présence d'une texture de fibre $\{110\}$. Ce n'est pas seulement la présence de pics de diffraction au bon 2θ (d) qui caractérise alors la phase, mais aussi les orientations relatives des différents plans qui doivent être compatibles avec la structure cristalline.

Différentes coupes de l'espace réciproque permettent de mettre en évidence différents types de texture. Ainsi les textures épitaxiales sont mieux caractérisées à partir de multiples figures de pôles, d'un vidéo de figures de pôles ou d'un ensemble d'axes de zone adéquatement choisis, tandis que les textures de fibre et les textures aléatoires sont mieux caractérisées en utilisant des graphiques où l'on présente l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'inclinaison ψ et des espacements interplans. Le fait qu'il est possible de simuler, à l'aide du logiciel développé dans le cadre de cette thèse, des textures épitaxiales et des textures de fibre sur la majorité des coupes et vidéos permet une analyse rapide et complète des résultats.

Éventuellement, un autre type de coupe, permettant de définir un plan à partir de la sélection de trois points quelconques de coordonnées ψ , ϕ et d , pourrait être intégré au logiciel afin de mesurer directement un plus grand nombre de vecteurs du réseau réciproque. Lors de la réalisation de ces coupes, et d'autres types coupes déjà programmées, il serait intéressant de pouvoir spécifier une épaisseur aux tranches et ainsi obtenir des signaux moins bruités en moyennant l'intensité des volumes situés de part et d'autres du plan de coupe.

Toutefois, l'intégration de méthodes quantitatives dans le processus d'analyse, tel des analyses de Rietveld qui permettent de déterminer les structures cristallines, ou encore la transformation des figures de pole en distribution de probabilité d'orientation (ODF) est l'une des principales améliorations à apporter pour amener cette technique à maturité. Ces deux procédés, bien que différents au premier abord, permettent à l'aide d'opérations itératives de passer du réseau réciproque vers le réseau direct. Les principaux défis pour l'application de ces deux techniques se situent tout d'abord selon moi au niveau du traitement du bruit de fond qui est significatif pour des couches très minces et qui implique un fort signal provenant de la diffusion thermique des rayons X dans le substrat, ainsi que de la déformation des faisceaux diffractés en fonction de l'angle d'incidence et de collection par rapport à l'échantillon, surtout à fort angles. Finalement, nous faisons face à des échantillons contenant un minimum de deux phases (le substrat et la couche) et généralement davantage, ce qui complexifie encore plus le problème. Toutefois une fois le bruit de fond et les élargissements traités, le fait de posséder l'ensemble de l'espace réciproque représente un avantage significatif pour inverser les données vers le réseau direct. En appliquant une transformée de Fourier, on obtient une fonction de corrélation du réseau direct qui peut alors être utilisée pour retrouver les positions atomiques à partir d'hypothèses sur la position des atomes dans la maille.

7.1.2 Identification de défauts plans

Un des apports importants de la technique est la possibilité de détecter des défauts plans. Lorsqu'une série de défauts plans est présente dans un échantillon, on peut observer des lignes perpendiculaires à ceux-ci dans l'espace réciproque. Pour l'instant, nous avons observé ce

phénomène dans une couche à l'interface lors de la réaction du Ni avec le Si(111), dans une matrice de GaP englobant des particules magnétiques déposées par MOCVD à relativement basse température, dans des dépôts par pulvérisation magnétron de pérovskite inverse de Sc_3AlN , et dans des couches de Ni et de Si co-déposées puis réagies pour former la phase θ .¹⁰⁶ Ce qui est particulièrement intéressant, c'est qu'il est possible d'observer ces défauts d'empilement même si les clichés de diffraction provenant de volumes d'un bord et de l'autre du défaut d'empilement sont identiques. Parmi nos observations, les défauts sont observables pour le GaP et le Sc_3AlN par la présence de lignes dans l'espace réciproque et de pics de diffraction additionnels, tandis que pour la phase θ seules les lignes permettent la détection de ces défauts.

Dans le cas des défauts dans le GaP et le Sc_3AlN , la structure cristalline est cubique et un des axes de symétrie d'ordre trois est perpendiculaire aux défauts d'empilement. Les défauts d'empilement font en sorte que la structure subit une rotation de 180° . On appelle aussi ce type de défaut un plan de maillage et les volumes de chaque côté du défaut des macles. Comme les défauts d'empilement sont perpendiculaire à un axe de symétrie d'ordre trois du cristal, on observe deux séries de pics de diffraction provenant des macles de chaque côté des défauts. Si les volumes des macles de grains sont comparables, les signaux provenant de la diffraction ont une symétrie d'ordre 6. On peut donc ainsi détecter la présence de plusieurs domaines pouvant être le résultat de défauts d'empilement grâce aux signaux provenant de la diffraction des volumes des deux types d'orientations. Comme on l'a démontré plus tôt, on observe aussi un signal provenant des plans de maillages eux-mêmes, c'est-à-dire des lignes dans l'espace réciproque perpendiculaires aux défauts.

Si on prend plutôt comme exemple la phase θ , on n'obtient pas nécessairement ce même phénomène où les défauts d'empilements mènent à la fois à l'observation de lignes dans l'espace réciproque et à l'apparition de signaux de diffraction provenant des volumes des différents domaines. Le groupe d'espace de la phase θ est $P6_3/mmc$. De ce groupe d'espace, il faut noter la présence d'un axe hélicoïdal 6_3 selon l'axe c . La portion supérieure de la maille de la phase θ est obtenue à partir de la portion inférieure en effectuant une translation de la moitié de la maille selon l'axe c combiné à une rotation de 180° autour de ce même axe, ce qui correspond à l'axe

hélicoïdal 6_3 (voir Figure 0.1 a). Si seule une translation est appliquée, la portion inférieure de la maille est identique à la portion supérieure et il y a alors un défaut d'empilement (voir Figure 0.1 b). Il s'agit alors de la jonction entre deux domaines de la phase θ . Les deux domaines ne peuvent être distingués en utilisant la diffraction rayons X comme ils présentent la même symétrie ponctuelle d'ordre 6. La diffraction rayons X n'est sensible qu'aux différentes symétries ponctuelles, excluant l'inversion, et non aux opérations de symétrie impliquant une translation. Ainsi, la présence de défauts d'empilement ne sera révélée dans ce cas que par la présence de lignes de diffraction perpendiculaires aux défauts mais non par des signaux de diffraction provenant des volumes. De manière générale, ce type de phénomène peut avoir lieu lorsque des défauts d'empilement se situent perpendiculairement à un axe de symétrie hélicoïdal d'un matériau.

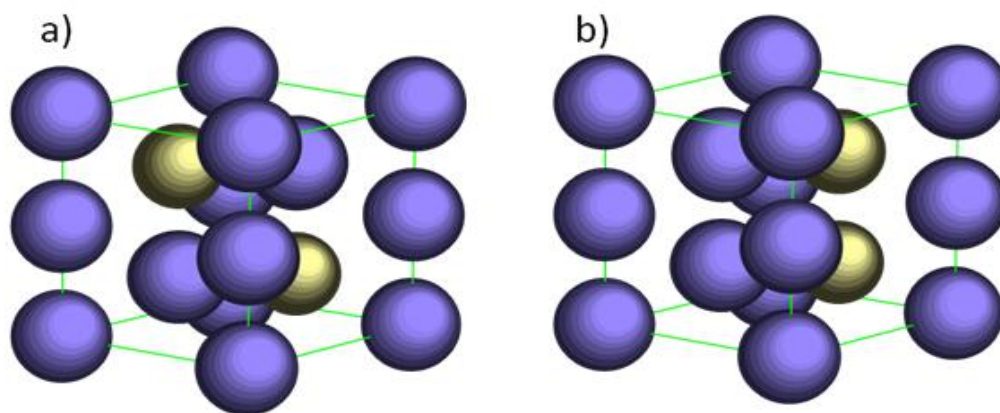


Figure 0.1: La structure cristalline de la phase θ sans défaut d'empilement a) et avec un défaut d'empilement b).

7.1.3 Contrainte et variation de composition dans les matériaux

En caractérisant l'ensemble de l'espace réciproque, nous pouvons mesurer le maximum de chacun des pics de diffraction et ainsi déterminer la présence de contraintes dans le matériau. Les conditions expérimentales que nous avons utilisées sont toutefois optimisées pour obtenir un maximum d'intensité plutôt qu'une grande précision sur la position des pics. Dans les résultats que nous avons présentés, nous ne sommes donc sensibles qu'à des variations importantes des

paramètres de maille. Par exemple, nous avons pu observer que les espacements des plans (102) et (110) de la phase θ étaient différents lorsque du fluor est implanté dans le substrat ($d_{110}=1.89\text{\AA}$, $d_{102}=1.94\text{\AA}$) par rapport au cas non dopé ($d_{110}=1.91\text{\AA}$, $d_{102}=1.96\text{\AA}$), laissant croire à une incorporation du fluor dans la phase θ ou à une variation de la composition. Ces écarts sont relativement larges et facilement observables.

Il serait possible de modifier le montage pour obtenir de meilleurs résultats pour la quantification des contraintes dans les matériaux. Pour ce faire, il faudrait diminuer la taille, la divergence et la largeur spectrale du faisceau et augmenter la résolution angulaire du détecteur. On diminue alors aussi l'intensité des signaux obtenus. Pour obtenir un rapport signal sur bruit comparable à celui obtenu en utilisant une configuration maximisant l'intensité, il faudrait alors utiliser des temps d'acquisition plus longs ou une source de rayons X plus intense. L'utilisation de synchrotron de troisième génération (le NSLS est l'un des premiers synchrotrons de 2^e génération) qui ont une brillance plus élevée serait particulièrement appropriée. Pour augmenter la résolution angulaire du détecteur sans changer de détecteur, il est possible de le reculer à une distance plus grande. Toutefois comme le parcours des rayons X après l'échantillon est alors plus grand, la diffusion des rayons X dans l'air est alors accrue et un signal plus bruité est obtenu.

7.1.4 Diffusion thermique des rayons X

On peut considérer la diffusion thermique des rayons X sous deux angles distincts. Tout d'abord, on peut la considérer comme un bruit de fond qu'il faut comprendre et modéliser pour mieux le soustraire. En effet, pour effectuer des analyses quantitatives (Rietveld, ODF) s'affranchir du signal provenant du substrat est une première étape essentielle. Le fait de pouvoir modéliser ce signal est un avantage indéniable pour mieux l'extraire.

Une deuxième approche est celle où l'on voit plutôt ce signal comme une source d'information sur les modes de vibration du cristal. Il est en effet possible de modéliser le signal obtenu en fonction de la matrice dynamique du matériau. Cette matrice permet d'obtenir le spectre de dispersion des phonons ainsi que nombre de propriétés du matériau tel les constantes élastiques et

la capacité calorifique. Il est aussi possible d'acquérir la courbe de dispersion des phonons d'un matériau par diffraction inélastique des neutrons et des rayons X. Nous devons rappeler que le signal que nous caractérisons ici provient principalement des interactions élastiques entre le faisceau incident et le phonon, c'est-à-dire que le faisceau diffracté a la même énergie que le faisceau incident, bien que nous recueillions aussi les signaux provenant de la diffusion inélastique. Pour effectuer une caractérisation de la diffusion inélastique des neutrons et des rayons X, il faut filtrer l'énergie du rayonnement diffracté pour acquérir qu'une énergie à la fois. Le signal est alors beaucoup plus faible, mais on obtient alors de l'information non seulement sur le vecteur de l'espace réciproque du phonon sondé mais aussi sur son énergie. Le principal avantage de la technique présentée dans cette thèse, comparé aux deux autres techniques, est la rapidité d'acquisition. En effet comme aucun balayage en énergie n'est effectué et comme plusieurs points de l'espace réciproque sont acquis simultanément, le temps total d'acquisition est réduit. L'information sur les énergies des phonons est déduite à partir des intensités relatives des différentes formes observées.

7.2 La réaction Si et Ni : thermodynamique, cinétique et texture

Comme nous l'avons noté dans les sections précédentes, la réaction entre le Ni sous forme de couches minces et le Si est le résultat de l'effet combiné de la thermodynamique et de la cinétique que la texture peut influencer. Dans cette section, nous décrivons ces interactions en résumant la réaction ayant lieu sur Si(001) ainsi que Si(111).

Débutons par la description de la réaction sur Si(001). Lors de la réaction du Ni et du Si(001), on observe tout d'abord la formation du Ni_2Si ayant une texture de fibre ainsi qu'une phase épitaxiale à l'interface. Par la suite, le Ni_2Si est consommée par la phase θ qui est métastable et qui hérite de la même texture de fibre. La phase θ est consommée à son tour à la fois par le NiSi et le Ni_2Si . Détaillons donc la formation de la phase θ à partir du Ni_2Si et sa décomposition. Thermodynamiquement la phase, θ permet de minimiser l'énergie libre en comparaison au Ni_2Si riche en Si. Toutefois un équilibre entre Ni_2Si et Ni_3Si_2 ou NiSi permettrait de minimiser davantage l'énergie libre. La phase θ est observée pour des raisons cinétiques. En effet, la

barrière d'activation à la germination de la phase θ est forcément plus faible que celles des autres phases, en raison de l'héritage de texture existant entre le Ni_2Si et la phase θ . Comme nous l'avons vu aux chapitres précédents, les structures cristallines des phases θ et Ni_2Si sont semblables et seulement un faible déplacement des atomes près de leur position d'équilibre permet de former une phase à partir de l'autre.

La consommation de la phase θ est expliquée à la fois par des arguments thermodynamiques et cinétiques. Un mélange de Ni_2Si et de NiSi permet une énergie libre plus faible que la phase θ . À la Figure 0.2, on présente un schéma de l'énergie libre des différentes phases pour une phase θ métastable (a) et hypothétiquement stable thermodynamiquement (b). Les tangentes rejoignant les différentes phases permettent de déterminer l'énergie minimum possible lorsque deux phases sont en contact. On remarque que les tangentes ne touchent pas la courbe d'énergie libre de la phase θ au même endroit si la phase est métastable ou stable. Si la phase θ est métastable les tangentes se croisent contrairement à ce qui se produirait si elle était stable. Ainsi dans le cas où la phase θ est métastable, sa concentration en Si tend à être plus forte lorsqu'elle est en contact avec le Ni_2Si qu'avec le NiSi . À l'inverse, si la phase θ est stable, la concentration en Si de cette dernière tend à être plus faible à l'interface Ni_2Si qu'à l'interface NiSi .

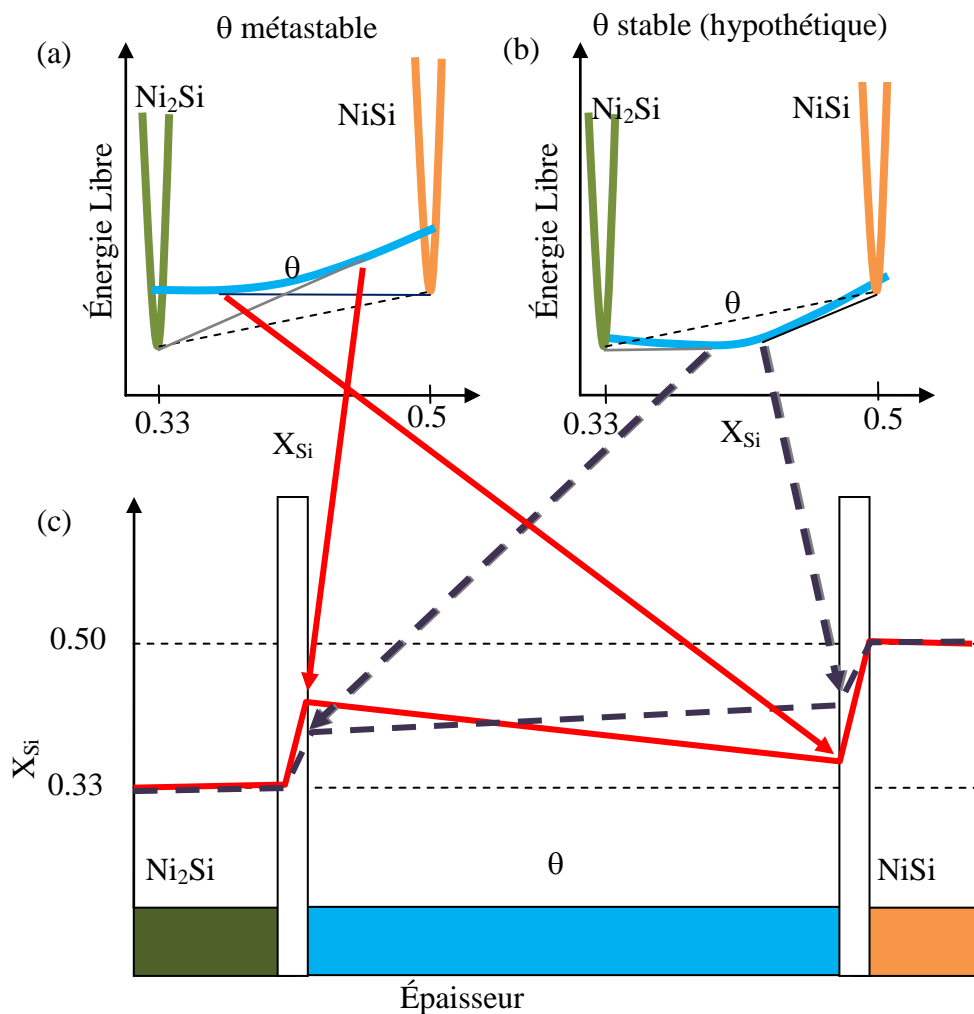


Figure 0.2: Schéma de l'énergie libre du système Ni-Si en fonction de la composition pour une phase θ a) métastable, b) stable ainsi que c) les gradients de composition engendrés

Sur la Figure 0.2 c), on a tracé la concentration en fonction de l'épaisseur pour les deux situations (θ métastable et stable). Les concentrations aux interfaces sont directement tirées des graphiques d'énergie libre en fonction de la composition. Comme la concentration en Si à l'interface Ni_2Si/θ tend à être plus forte qu'à l'interface $\theta/NiSi$, ceci crée un gradient de concentration inverse à celui de l'ensemble des couches. Les lacunes sur les sites de Ni diffusent alors de l'interface Ni_2Si/θ vers l'interface $\theta/NiSi$ renforçant ainsi à la fois la formation du Ni_2Si et du $NiSi$. À

l'opposé si la phase θ était stable, le gradient de concentration serait alors dans le même sens que le gradient de concentration global de l'échantillon et permettrait la présence de la phase θ en présence de Ni_2Si et NiSi , si on néglige les considérations cinétiques telles que la croissance compétitive des phases.

La réaction sur $\text{Si}(111)$ est très différente de celle sur $\text{Si}(001)$. Toutes les phases présentent une texture épitaxiale, à l'exception du NiSi qui a une texture axiotaxiale. La phase θ est formée lors du dépôt mais est rapidement consommée lors du recuit par la formation de Ni_2Si . Par la suite la phase θ n'est plus observée. Le Ni_2Si est consommé par le Ni_3Si_2 qui l'est à son tour par le NiSi . Cette consommation n'a lieu que lorsque la phase précédente est complètement consommée. Ceci est typique d'une croissance couche par couche à laquelle nous nous attendons dans les réactions en couche minces comme expliqué au chapitre 2. En plus de ces phases qui occupent la plus grande partie du volume, on observe aussi des phases présentes à l'interface qui peuvent jouer un rôle important dans la cinétique de la réaction comme nous l'expliquons plus bas.

Le fait que la phase θ ne croisse pas aux dépens de la phase Ni_2Si lors de la réaction sur $\text{Si}(111)$ pourrait être dû à plusieurs facteurs: (i) une texture épitaxiale entraînant une interface plus abrupte ne permettant pas la germination de la phase θ , (ii) la concentration en Ni du Ni_2Si à l'interface est plus forte pour des raisons cinétiques et ainsi la phase θ ne correspond plus à une minimisation de l'énergie libre, (iii) la formation d'une phase à l'interface différente entre le Si et le Ni_2Si plus stable que la phase θ mais croissant moins rapidement que le Ni_2Si .

Premièrement, comme une texture épitaxiale implique un accord de périodicité entre les atomes des deux phases, on s'attend à ce que l'interface entre les deux phases soit beaucoup moins complexe et plus mince que si aucun accord n'est possible. Pour qu'une phase germe, les conditions favorisant sa formation doivent exister sur un volume supérieur à la taille du germe critique, c'est-à-dire la taille du germe pour lequel la minimisation de l'énergie de volume est égale à l'énergie des nouvelles interfaces l'englobant. Si on considère que la germination peut avoir lieu qu'à l'interface, il est possible que dans le cas où celle-ci est très abrupte, le volume

disponible pour la germination soit inférieur à la taille du germe critique, empêchant donc la formation d'une nouvelle phase.

Deuxièmement, à cause de l'héritage de texture observé sur Si(001), on s'attend à ce que la phase θ se forme à partir du Ni_2Si près de l'interface. La concentration de cette phase près de l'interface dépend du taux de la réaction à l'interface. Sur Si(001), les plans les plus denses du Ni_2Si sont à l'interface, tandis que sur Si(111) ces plans sont perpendiculaires à l'interface. L'interface moins dense sur Si(111) peut mener à une diffusion plus lente de Ni à travers l'interface et donc une concentration plus forte en Ni dans le Ni_2Si près de l'interface. Si la concentration en Ni est suffisante dans le Ni_2Si , il n'y a plus d'avantage thermodynamique pour former la phase θ .

Finalement, il est aussi possible que l'absence de phase θ lors du recuit sur Si(111) soit liée à une phase épitaxiale de nature différente à l'interface. Bien que certains pics de diffraction de ces phases soient similaires sur les deux substrats (voir chapitre 6), d'autres sont uniques aux différents substrats, notamment les pics de diffraction allongés perpendiculairement à l'interface provenant d'une couche contenant des défauts planaires qui sont présents seulement sur le substrat Si(111). Si la phase formée sur Si(111) a une plus faible énergie libre que la phase θ , la formation de cette dernière sera empêchée. Bien que plus stable que la phase θ , cette phase pourrait rester très mince notamment à cause de la croissance compétitive avec le Ni_2Si .

Une fois le Ni consommé, on observe la formation du Ni_3Si_2 . La température à laquelle Ni_3Si_2 est formé sur Si(111) est inférieure ($\sim 400^\circ\text{C}$) à celle obtenue lors de réaction de couches épaisses de Ni sur Si(001) ($\sim 600^\circ\text{C}$, 500 nm de Ni déposé, voir Figure 0.9). Le Ni_3Si_2 formé à partir de couches épaisses, l'est à une interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ tandis que dans le cas présent la formation est observée à une interface entre Ni_2Si et un Si incorporant une forte densité de Ni et de défauts. Nous postulons donc que cette formation hâtive peut être le résultat de la présence d'un grand nombre de défauts dans le Si ce qui pourrait favoriser la formation du Ni_3Si_2 soit pour des raisons cinétiques (héritage de texture de cette zone contenant des défauts), et/ou thermodynamiques (ces

zones ont une forte énergie libre, l'énergie totale est donc davantage minimisée si la germination y a lieu).

Une fois le Ni_2Si consommé par le Ni_3Si_2 , on observe la formation du NiSi . Cette formation a lieu à plus haute température que sur $\text{Si}(001)$. Sur $\text{Si}(001)$ le NiSi se forme en consommant une phase métastable, tandis que sur $\text{Si}(111)$ il consomme une phase stable. Dans le premier cas, il n'y pas de croissance compétitive entre le Ni_2Si et le NiSi , la formation du Ni_2Si et du NiSi à partir de θ se renforcent mutuellement. Sur $\text{Si}(111)$, la présence des phases est séquentielle et la vitesse de croissance des phases détermine les phases se formant. Ainsi, comme le NiSi a le plus faible taux de croissance des phases étudiées (voir chapitre 2), cette phase ne sera observée que lorsque les autres phases ont épuisé leur source de Ni (Ni pour Ni_2Si et Ni_2Si pour Ni_3Si_2). La germination du NiSi est probablement possible à beaucoup plus basse température que celle à laquelle il est observé mais la croissance du NiSi n'est pas assez rapide sur $\text{Si}(111)$. La germination ne limite donc pas la réaction contrairement à ce qui est observé sur $\text{Si}(001)$.

Comme on vient de le voir, la thermodynamique et la cinétique régissent toutes deux les différentes réactions observées. La texture peut jouer aussi un rôle clé dans la réaction en influençant la cinétique de la réaction.

7.3 Impact des résultats sur l'implantation du NiSi dans des dispositifs en microélectronique

Cette thèse a un impact sur l'industrie de la microélectronique à la fois au niveau de la compréhension de la réaction menant à la formation de contacts de NiSi sur les sources et drains des transistors, et du développement d'outils de caractérisation adaptés à la caractérisation de couches minces.

Un énorme effort de développement a été déployé pour former le NiSi sur des surfaces de dimension sans cesse plus petites et il est déjà en production sur la plupart des microprocesseurs de dernières générations. Cependant les réactions menant à sa formation ne sont pas bien

comprises et le succès rencontré est en partie le résultat d'un travail itératif acharné permettant de couvrir un grand nombre de conditions expérimentales. Ce processus est nécessaire pour l'atteinte des objectifs de production, mais une meilleure compréhension permet de rendre ce travail plus efficace. Cette thèse permet de poser des questions plus éclairées sur les processus menant à la formation du NiSi sur les drains et sources des transistors.

Dans cette thèse, nous avons révélé la présence de phases jouant un rôle critique lors de la réaction, tel la phase θ , et expliqué les phénomènes permettant de justifier sa formation et sa décomposition. Cette meilleure compréhension de la réaction permet d'approcher l'étude de l'impact de la modification des procédés (dopant, alliage, profil thermique, impureté) en considérant de nouvelles variables. On peut prendre comme exemple certain des travaux préliminaires exécutés durant cette thèse montrant que l'implantation au F du substrat produit une stabilisation de la phase épitaxiale qui entraîne à son tour la présence sur une plus large plage de température de la phase θ sous forme de fibre. Ainsi les recuits thermiques pour la formation de la phase voulue NiSi, sur des transistors ayant subi une implantation au fluor requiert un budget thermique plus grand que dans le cas où aucune implantation n'est réalisée. Si une implantation au fluor est requise pour une raison autre, on pourrait envisager l'ajout d'un élément chimique au Ni déposé de manière à déstabiliser la formation de la phase épitaxiale et/ou de la phase θ pour favoriser la formation du NiSi.

Un autre impact de cette thèse pour l'industrie microélectronique est sans aucun doute l'utilisation de l'approche expérimentale développée lors de ce doctorat. Nous devons mentionner que les programmes développés sont actuellement en utilisation chez IBM Research et contribuent à une meilleure compréhension des siliciures et de multiples autres problèmes impliquant des matériaux utilisés en microélectronique. Cette approche expérimentale est particulièrement appropriée pour la caractérisation de matériaux fortement orientés présent en microélectronique. Comme nous l'avons démontré, la caractérisation systématique de l'ensemble du réseau réciproque, permet alors d'observer des phases, des défauts plans ou des précipités qui ne laissent aucune trace sur un cliché de diffraction standard.

7.4 Conclusion

Nous avons développé lors de cette thèse une approche prometteuse pour la caractérisation des couches minces permettant une caractérisation efficace de l'espace réciproque et par conséquent l'identification de toutes les phases et leurs textures contenues dans un échantillon. Cette approche nous a permis de mieux comprendre la réaction entre le Ni et le Si en démontrant notamment la présence de la phase métastable θ lors de la réaction sur un substrat de Si(001). Cette phase hérite de la texture de la phase précédente ce qui rend sa germination plus facile que d'autres phases ayant une énergie libre plus basse, tel le Ni_3Si_2 et le NiSi. La décomposition de cette phase mène à la formation simultanée de Ni_2Si et NiSi.

Sur substrat de Si(111), la texture des phases observées lors de la réaction est épitaxiale. La nature différente de l'interface engendre une stabilisation de la phase Ni_2Si et empêche la formation de la phase θ . On observera alors la formation du Ni_3Si_2 suivi de la formation du NiSi. Tous au long de cette réaction, nous avons noté la présence de couches ultraminces extrêmement orientées à l'interface différente de celle observées sur Si(001). Nous croyons qu'elles peuvent influencer la germination des différentes phases observées et par conséquent expliquer les différences au niveau des séquences de phase. À notre connaissance, ces couches n'avaient pas été relevées dans la littérature, pourtant abondante sur la réaction Ni-Si, et la technique expérimentale développée est la principale raison expliquant pourquoi nous les avons observées. Il serait donc intéressant de réinvestiguer à la lumière de ce nouvel outil d'autres systèmes de matériaux pour déterminer si la présence de ces couches interfaciales est un phénomène généralisable nous permettant de mieux comprendre les réactions en couche mince ou un phénomène unique au système Ni-Si. En somme, l'efficacité de l'approche expérimentale développée pourrait contribuer à résoudre une vaste gamme de problèmes impliquant la formation de matériaux orientés.

Ces travaux constituent une étape dans la meilleure compréhension du système NiSi pour des applications en microélectronique. La meilleure compréhension du système pourra permettre un effort de développement plus éclairé pour intégrer ces matériaux dans des structures ultrafines.

En effet, comme la formation de certaines phases, tel la phase θ , sont limitées par la germination et que la germination est un phénomène aléatoire, une grande variabilité dans les séquences de phase possibles d'un contact à l'autre est à entrevoir. Par exemple, un contact où la phase θ germe pourra subir une séquence de phase différente d'un autre où cette phase est absente, ou encore, si la phase θ germe plus rapidement sur un contact qu'un autre, il est possible que celle-ci consomme l'ensemble du Ni_2Si présent et la décomposition de la phase θ s'en trouve alors altérée. Le contrôle des conditions favorisant la formation ou l'absence de la phase θ est donc un point critique du procédé menant à la formation des contacts de NiSi .

7.5 Perspectives

Suite à ce projet, on peut envisager plusieurs avenues de développements futurs. Nous détaillerons premièrement les possibilités relatives au développement immédiat des siliciures et de l'évolution de la technique expérimentale. Nous terminerons avec des idées de projets d'envergure qui pourrait découler de cette thèse.

À court terme, il serait intéressant d'étudier plus en détail l'impact sur la formation de la phase θ et de la phase épitaxiale en fonction de plusieurs facteurs tel l'implantation de dopant, l'ajout d'éléments d'alliages et l'utilisation de structures de plus faible dimensionnalités tel des lignes minces. Des études déjà publiées et certains de nos résultats préliminaires montrent que chacun de ces éléments semble avoir un impact sur la réaction entre le Ni et le Si.

Au niveau des logiciels et de la technique expérimentale, plusieurs options pourraient être ajoutées, dont de nouvelles coupes et davantage de vidéos de coupes de l'espace réciproque. De plus, des développements plus ambitieux au niveau du traitement quantitatif des données telle la réalisation d'ODF et la détermination des mailles cristallines par une analyse de Rietveld

pourraient être envisagés. L'exportation de l'espace réciproque vers un logiciel de visualisation 3D tel « paraview » pourrait aussi permettre une meilleure analyse des résultats.

L'intérêt de cette technique est de pouvoir obtenir rapidement une vue d'ensemble de l'espace réciproque d'un échantillon. Nous avons utilisé la technique expérimentale sur un nombre croissant de problèmes (système Ni-Si, précipité magnétique de MnP dans une matrice de GaP, pérovskite inverse Sc_3AlN , Cu électro-déposé et revêtement dur $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{C}_z$). Chaque fois nous avons obtenu une vision beaucoup plus complète des matériaux étudiés en observant par exemple des phases que l'on ne croyait pas présentes dans l'échantillon, en démontrant que les phases observées ne correspondaient pas aux hypothèses faites à partir de mesure de diffraction rayons X en Bragg-Brentano, en identifiant la texture des phases présentes et en identifiant la présence de défauts plans. Je pense que l'outil développé est un atout pour tout groupe voulant adopter une approche systématique de la caractérisation des matériaux orientés et que l'utilisation de cette technique sur un grand nombre d'échantillons pourrait permettre des avancées marquées au niveau du développement de nouveaux matériaux. Dans cette optique on peut imaginer un projet de développement plus ambitieux, permettant la caractérisation d'un très grand nombre d'échantillons. On a alors besoin d'un montage automatisé alliant une source synchrotron de 3^e génération et avec un détecteur matriciel de haute qualité et permettant l'enregistrement à haute fréquence des données. Avec ce type de source, de quelques ordres de grandeur plus intense que celle ici utilisée, le temps de mesure peut passer de quelques heures à quelques minutes voir quelques secondes. Si l'alignement des échantillons peut s'effectuer automatiquement, on peut imaginer la caractérisation de milliers d'échantillons dans une année. Il devient alors concevable de faire de cette technique une caractérisation de « routine » pouvant contribuer à un grand nombre de projets. Bien sur, pour en arriver à ce point, un des principaux défis réside aussi en l'éducation des scientifiques à l'utilisation de cette technique et aux avantages que celle-ci peut rapporter ainsi qu'au développement d'une structure administrative pouvant gérer un grand nombre d'échantillons.

ANNEXE 1 – Les paramètres thermodynamiques de la phase Ni_3Si

$G_m^{dis}(x_i)$ ayant été décrite précédemment pour le Ni, explicitons $G_m^{ord}(y'_i, y''_i)$.

$$\begin{aligned}
 G_m^{ord}(y'_i, y''_i) = & \sum_i \sum_j y'_i y''_j G_{i,j}^{ord} \\
 & + RT \left[\frac{3}{4} \sum_i y'_i \ln(y'_i) + \frac{1}{4} \sum_i y''_i \ln(y''_i) \right] \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} y'_i y''_j \sum_k y''_k L_{i,j:k}^{ord} \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} y'_i y''_j \sum_k y'_k L_{k:l,j}^{ord} \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_{l>k} y'_i y'_j y''_k y''_l L_{i:j,k:l}^{ord}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

où :

$$L_{k:l,j}^{ord} = {}^0L_{k:l,j}^{ord} + (y'_i - y'_j) {}^1L_{k:l,j}^{ord} \tag{A.2}$$

$$L_{i,j:k}^{ord} = {}^0L_{i,j:k}^{ord} + (y'_i - y'_j) {}^1L_{i,j:k}^{ord} \tag{A.3}$$

Les indices i, j, k et l font référence à un type d'atome. Lorsque l'on écrit par exemple $L_{i,j:k}^{ord}$, il s'agit du terme d'interaction entre des atomes sachant que le site de type 1 est occupé par un atome i dans deux mailles adjacentes alors que le site de type 2 est occupé dans un cas par un atome j et dans l'autre par un atome k.

Pour que le modèle soit valide, il faut s'assurer que l'énergie libre est minimum lorsque la phase est désordonnée. Selon ces considérations théoriques on peut réduire le nombre de paramètres indépendants à cinq (u_1 à u_5), toutefois empiriquement on trouve que u_1 et u_3 sont reliés : ²³

$$\begin{aligned}
G_{Ni:Si} &= u_1 \\
G_{Si:Ni} &= u_2 \\
{}^0L_{Ni, Si: Ni} &= 3u_1 + \frac{u_2}{2} + 3u_3 \\
{}^0L_{Ni, Si: Si} &= \frac{u_1}{2} + 3u_2 + 3u_3 \\
{}^0L_{Ni: Ni, Si} &= \frac{u_2}{2} + u_3 \\
{}^0L_{Si: Ni, Si} &= \frac{u_1}{2} + u_3 \\
{}^0L_{Ni, Si: Ni, Si} &= 4u_4 + 4u_5 \\
{}^1L_{Ni, Si: Ni} &= 3u_4 \\
{}^1L_{Ni, Si: Si} &= 3u_5 \\
{}^1L_{Ni: Ni, Si} &= u_4 \\
{}^1L_{Si: Ni, Si} &= u_5
\end{aligned} \tag{A.4}$$

L'évaluation thermodynamique du diagramme d'équilibre, c'est-à-dire l'évaluation de ces différents paramètres à partir des températures et de la composition des phases lors des transitions observés sur le diagramme d'équilibre, mène aux résultats affichés au Tableau A.0.1.

Tableau A.0.1: Les paramètres thermodynamiques de la phase Ni₃Si

Paramètres	(J/mol)
u_1	$-6.24 \times 10^4 + 11.2 * T$
u_2	$-6.24 \times 10^4 + 11.2 * T$
u_3	$\frac{4}{3}u_1$
u_4	$-9.64 \times 10^3 + 3.24 * T$
u_5	$-9.64 \times 10^3 + 3.24 * T$

RÉFÉRENCES

- ¹ C. Lavoie, C. Detavernier, P. Besser, *Nickel Silicide Technology*, in *Silicide Technology for*
- ² C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral Jr., *Microelectron. Eng.* **70**, 144, (2003)
- ³ C. Perrin, F. Nemouchi, G. Clugnet, D. Mangelinck, *J. Appl. Phys* **101**, 073512 (2007).
- ⁴ C. Torregiani, C. Maex, A. Benedetti, H. Bender, P. Van Houtte, B. J. Pawlak, J. A. Kittl, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 054101 (2007).
- ⁵ F.M. d'Heurle, C. S. Peterson, J. E. E. Baglin, S. J. La Placa, C. Y. Wong, *J. Appl. Phys.* **55**, 4208 (1984).
- ⁶ M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E. A. Irene, Y. Z. Hu., S. P. Tay, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **19**, 376 (2001).
- ⁷ E. G. Colgan, F. M. d'Heurle, *J. Appl. Phys.* **79**, 4087 (1996).
- ⁸ C. Coia, Microstructure and growth kinetics of nickel silicide ultra thin films synthesized by solid state reaction, Ph. D., École Polytechnique de Montréal (Canada), 317p. (2009).
- ⁹ C. Detavernier, A. S. Özscan, J. Jordan-Sweet, E. A. Stach, J. Tersoff, F. M. Ross, C. Lavoie, *Nature* **426**, 641 (2003).
- ¹⁰ J. M. E. Harper, K. P. Rodbell, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 763 (1997).
- ¹¹ C. V. Thompson, R. Care, *Mater. Sci. Eng. B* **32**, 211 (1995)
- ¹² J.-S. Chun, P. Desjardins, C. Lavoie, I. Petrov, C. Cabral Jr., J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2207 (2001).
- ¹³ J.-S. Chun, I. Petrov, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* **86**, 3633 (1999).
- ¹⁴ J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 3059 (1986).

-
- ¹⁵ S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, *Thin Solid Films* **515**, 1229 (2006).
- ¹⁶ K. P. Rodbell, V. Sivilan, L.M. Gignac, P. W. Dehaven, R. J. Murphy, T. J. Licata, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **428**, 261 (1996)
- ¹⁷ J. M. E. Harper, J. Gupta, D. A. Smith, J. W. Chang, K. L. Holloway, C. Cabral Jr., D. P. Tracy, D. B. Knorr, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 177 (1994).
- ¹⁸ K. Maex, M. Van Rossum, *Properties of Metal Sillicides*. Inspec, the Instituion of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 335 p. (1995)
- ¹⁹ F. M. d'Heurle, *J. Mater. Res.* **3**, 167 (1988).
- ²⁰ C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper, *Microelectron. Eng.* **83**, 2042, (2006)
- ²¹ T. G. Finstad, *Phys. Status Solidi A* **63**, 223 (1981).
- ²² D. Gupta, *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*, William Andrew publishing, Norwish, New York, USA, 532 p.(2005)
- ²³ T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani, M. Hasebe, *CALPHAD* **27**, 161 (2003).
- ²⁴ P. Nash, A. Nash, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 6 (1987)
- ²⁵ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card numbe 04-0850
- ²⁶ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 06-0690
- ²⁷ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 17-0222
- ²⁸ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 48-1339

-
- ²⁹ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 73-2093
- ³⁰ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 17-0881
- ³¹ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 38-0844
- ³² Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 43-0989
- ³³ Inorganic Index to Powder Diffraction File ~Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1995): Card number 27-1402
- ³⁴ A. T. Dindale, CALPHAD **15**, 317 (1991)
- ³⁵ S.-L. Zhang, F.M. d'Heurle, P. Gas, Appl. Surf. Sci. **53**,103 (1991).
- ³⁶ T. Laurila, J. Molarius, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **28**, 185, (2003).
- ³⁷ J. Gülpen, A. A. Kodentsov, F. J. J. van Loo, Z. Metallkd. **86**, 530 (1995).
- ³⁸ T. Isshiki, Koji Nishio, T. Sasaki, H. Harima, M. Yoshimoto, T. Fukada, W. S. Yoo, 14 th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, RTP, Kyoto, 121, (2006).
- ³⁹ J. O. Olowolafe, M.-A. Nicolet, J. W. Mayer, Thin Solid Films, **38**, 143 (1976).
- ⁴⁰ L. J. Chen, C. M. Doland, I. W. Wu, J. J. Chu, S. W. Lu, J. Appl. Phys. **62**, 2789 (1987).
- ⁴¹ V. Teodorescu, L. Nistor, H. Bender, A. Steegen, A. Lauwers, K. Maex, J. Van Landuyt, J. Appl. Phys. **90**, 167 (2001).
- ⁴² A. Lauwers, A. Steegen, M. de Potter, R. Lindsay, A. Satta, H. Bender, K. Maex, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 2026 (2001).

-
- ⁴³ Y.J. Cheng, J. L. Erskine, Phys. Rev. B **28**, 5766 (1983)
- ⁴⁴ R. T. Tung, J. M. Gibson, J. M. Poate, Phys. Rev. Lett. **50**, 429 (1983)
- ⁴⁵ P.A. Bennett, M. Y. Lee, P. Yang, R. Schuster, P. J. Eng, I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. **75**, 2726 (1995)
- ⁴⁶ J. M. Gibson, J. L. Batstone, R. T. Tung, F. C. Unterwald, Phys. Rev. Lett. **60**, 1158(1988)
- ⁴⁷ H. Fujitani, Phys. Rev. B, **57**, 8801 (1998).
- ⁴⁸ C. Lavoie, C. Coia, F.M. D’Heurle, C. Detavernier, C. Cabral, Jr., P. Desjardins, A.J. Kellock, Proceedings of the Defect and Diffusion Forum **237-240**, 825. (2005)
- ⁴⁹ C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, V. Carron, Appl. Phys. Lett. **87**, 041904 (2005).
- ⁵⁰ D. Mangelinck, K. Hoummada, I. Blum, Appl. Phys. Lett. **95**, 181902, (2009)
- ⁵¹ D. Mangelinck, J.Y. Dai, S.K. Lahiri, C.S. Ho, T. Osipowicz, Materials Research Society Symposium Proceedings **564**, 163 (1999).
- ⁵² D. Mangelinck, J.Y. Dai, J.S. Pan, S.K. Lahiri, Appl. Phys. Lett. **75**, 1736 (1999).
- ⁵³ J.F Liu,. H. B. Chen, J. Y. Feng, J. Crystal Growth **220**, 488 (2000).
- ⁵⁴ J. F. Liu, H. B. Chen, J. Y. Feng. J. Zhu, Appl. Phys. Lett. **77**, 2177 (2000).
- ⁵⁵ K. De Keyser, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe.,Appl. Phys. Lett. **90**, 121920 (2007).
- ⁵⁶ C. Detavernier, C. Lavoie, Appl. Phys. Lett. **84**, 3549 (2004).
- ⁵⁷ M.-X. Zhang, P.M. Kelly, C. Detavernier, Proceedings of an International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials **1**, 145 (2005).
- ⁵⁸ S. L. Zhang, 207th Meeting of the Electrochemical Society - Meeting Abstracts, 687 (2005).

-
- ⁵⁹ S. L. Zhang, International symposium on advanced gate stack, source/drain and channel engineering for Si-Based CMOS proceedings, Quebec, **5**, 597 (2005).
- ⁶⁰ Jean Jordan-Sweet, C. Detavernier, C. Lavoie, P. Mooney, M. F. Toney, Nucl. Instrum. Meth. B **241**, 247 (2005).
- ⁶¹ D. Deduytsche, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, C. Lavoie, J. App. Phys. **98**, 033526 (2005).
- ⁶² Y.-L. Jiang, A. Agarwal, G.-P. Ru, G. Cai, B.-Z. Li, Nucl. Instrum. Meth. B **237**, 160 (2005).
- ⁶³ C. Detavernier, C. Lavoie, 7th International Conference on Solid-State and Integrated Circuits Technology Proceedings **1**, 445 (2004).
- ⁶⁴ J. Seger, T. Jarmar, F. Ericson, U. Smith, J. Hallstedt, Z.-B. Zhang, S.-L. Zhang, J. Appl. Phys. **96**, 7179 (2004).
- ⁶⁵ L. J. Jin, K.L. Pey, W.K. Choi, E.A. Fitzgerald, D.A. Antoniadis, A.J. Pitera, M.L. Lee, D.Z. Chi, C.H. Tung, Thin Solid Films **462-463**, 151 (2004).
- ⁶⁶ C. Isheden, J. Seger, H.H. Radamson, S.-L. Zhang, M. Ostling, Materials Research Society Symposium - Proceedings **745**, 117 (2002).
- ⁶⁷ W. Losch, P. M. Jardim, Scripta Materialia **38**, 1857 (1998).
- ⁶⁸ A. Alberti, C. Bongiorno, E. Rimini, M. G. Grimaldi, Appl. Phys. Lett. **89**, 102105 (2006)
- ⁶⁹ C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, J. Appl. Phys. **103**, 113526 (2008).
- ⁷⁰ D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, Textbook for Materials Science*. New York : Kluwer Academic/Plentum Publishers. (1996)
- ⁷¹ M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, 356 p. (2006).

-
- ⁷² H.J. Bunge, *Implications of texture on Powder diffraction-Three Dimensional Powder Diffraction*, Materials Science Forum, **278**, 200 (1998).
- ⁷³ B. N. Cullity, *Elements of x-ray diffraction 3rd edition*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 664 p. (2001).
- ⁷⁴ L. Woislak, H. J. Bunge, *Texture analysis with a position sensitive detector*, Cuvillier Verlag Göttingen (1996).
- ⁷⁵ H. J. Bunge, H. Klein, Z. Metallkde. **87**, 465 (2006).
- ⁷⁶ J.J. Heizmann, C. Laruelle, J. Appl. Cryst. **19**, 467 (1986).
- ⁷⁷ M. Born, Rep. Prog. Phys. **9**, 294 (1942).
- ⁷⁸ K. Lonsdale, Proc. Phys. Soc. **54**, 314 (1942).
- ⁷⁹ B. N. Brockhouse, P. K. Iyengar, Phys. Rev. **108**, 894 (1957).
- ⁸⁰ B. N. Brockhouse, *Slow neutron spectroscopy and the grand atlas of the physical world*, Nobel lecture, December 8th 1994.
- ⁸¹ M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **83**, 3317 (1999).
- ⁸² R. Xu, T.-C. Chiang. Z. Kristallogr, **220**, 1009 (2005).
- ⁸³ C. Patel, W. D. Sherman, G. R. Wilkinson, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 6063 (1984).

-
- ⁸⁴ D.T. Cromer and J.T. Waber, Atomic Scattering Factors for X-Rays, Sec. 2.2. in International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4 (Kynoch Press, Birmingham), 71-147 (1974).
- ⁸⁵ S. Lambert-Milot, S. Gaudet, C. Lacroix, D. Ménard, C. Lavoie, R.A. Masut, and P. Desjardins. *Determination of the crystallographic orientation of MnP nanoclusters embedded in GaP epitaxial films by three-dimensional reciprocal space mapping* (in preparation).
- ⁸⁶ S. Gaudet, C. Coia, P. Desjardins, C. Lavoie, J. Appl. Phys. **107**, 093515 (2010).
- ⁸⁷ C. Van Bockstael, K. De Keyser, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, J. L. Jordan-Sweet, C. Lavoie, Appl. Phys. Lett. **94**, 033504 (2009).
- ⁸⁸ K. De Keyser, C. Van Bockstael, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, Electrochemical and Solid State Letters **11**, H266 (2008).
- ⁸⁹ S. Lambert-Milot, S. Gaudet, C. Lacroix, D. Ménard, R. A. Masut, P. Desjardins, C. Lavoie, Determination of the crystallographic orientation of MnP nanoclusters embedded in GaP epitaxial films by X-ray diffraction pole figure analysis, à soumettre.
- ⁹⁰ G. Donnay, J. D. H. Donnay, Can Mineral. **12**, 422 (1974).
- ⁹¹ G. Friedel, *Leçons de Cristallographie*, Paris, Berger-Levrault (1926).
- ⁹² M. Ellner, S. Heinrich, M. K. Bhargava, K. Schubert, J. of Less-Common Metals, **66**, 163 (1979).

-
- ⁹³ F. Nemouchi , D. Mangelinck, J. L. Labar, M. Putero, C. Bergman, P. Gas, *Microelectron. Eng.* **83**, 2101 (2006).
- ⁹⁴ S. Gaudet, C. Detavernier, A. J. Kellock, P. Desjardins, C. Lavoie, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **24**, 474 (2006).
- ⁹⁵ S. Gaudet, C. Detavernier, C. Lavoie, P. Desjardins. *J. Appl. Phys.* **100**, 034306 (2006).
- ⁹⁶ The International Technology Roadmap for Semiconductors,
<http://public.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm> (2009).
- ⁹⁷ P. Nash and A. Nash, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 6 (1987).
- ⁹⁸ An epitaxial texture corresponds to a distribution of grain orientations where the relative orientation of the film and substrate is fixed, although multiple domains corresponding to the interface symmetries can be observed.
- ⁹⁹ C. Van Bockstael, C. Detavernier, R. Vanmeirhaeghe, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie. *J. App. Phys.* **106**, 064515 (2009)
- ¹⁰⁰ D. Deduytsche, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, C. Lavoie, *J. Appl. Phys.* **101**, 044508 (2007).
- ¹⁰¹ S. Gaudet, K. Dekeyser, S. Lambert-Milot, C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, P. Desjardins, *J. Appl. Crystallography* (submitted).
- ¹⁰² C. Detavernier, C. Lavoie, and F. M. D'Heurle, *J. Appl. Phys.* **93**, 2510 (2003).
- ¹⁰³ C. Torregiani, C. Maex, A. Benedetti, H. Bender, P. Van Houtte, B. J. Pawlak, and J. A. Kittl, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 054101 (2007).
- ¹⁰⁴ C. Perrin, F. Nemouchi, G. Clugnet, and D. Mangelinck. *J. Appl. Phys* **101**, 073512 (2007).
- ¹⁰⁵ Z. Zhang, B. Yang., Y. Zhu, S. Gaudet, S. Rossnagel, A. J. Kellock, A. Ozcan, C. Murray, P/ Desjardins, S.-L. Zhang, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* (in press).

¹⁰⁶ K. De Keyser, C. Van Bockstael, C. Detavernier, University of Gent, unpublished work.